Фигуровский Н. А.

Ф49 История химии: Учеб. пособие для студентов пед. ин-тов по хим. и биол. спец. — М.: Просвещение, 1979. — 311 с., ил.

Книга предназначена для студентов — будущих учителей химии. В пособии раскрыт процесс становления химии от ее зарождения до текущего столетия, отдельные главы посвящены борьбе передовых научно-материалистических идей с отжившим старым, мешающим развитию важнейших химических наук. В книгу включен материал о виднейших ученых-химиках, как зарубежных, так и работавших в России и в СССР, и о деятельности крупнейших химических школ нашей страны. Большое внимание уделено формированию диалектико-материалистического мировоззрения и воспитанию будущего поколения в духе интернационализма и патриотизма.

Ф $\frac{60602\text{-}703}{103(03)\text{-}79}$ 45-79 4309021400

ББК 24г
54(09)

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемый краткий курс истории химии представляет собой попытку изложить комплекс основных сведений, необходимых для понимания путей и закономерностей развития химии. Создание курса истории химии, предназначенного для педагогических институтов, связано с тщательным отбором материала, относящегося как к фактическому содержанию курса, так и к историческому анализу и оценке важнейших явлений и событий в истории химии.

В книге описан весь исторический путь развития химии, от ее зарождения в глубокой древности и до нашего времени. Каждому периоду отведено место, соответствующее исторической значимости этих периодов и этапов. Естественно, что для понимания в историческом аспекте современного состояния химии и перспектив ее дальнейшего развития наиболее важными разделами курса должны служить периоды и этапы, непосредственно примыкающие к современности.

Эти соображения и легли в основу плана предлагаемого курса и распределения фактического материала по главным хронологическим периодам. В первой части книги, где описано развитие химии в древности, средние века и в начале нового времени, материал изложен наиболее сжато, без особой детализации соответствующих событий и явлений. Большая часть курса посвящена историческому обзору становления «классической химии» в XIX в. и важнейших направлений исследований в текущем столетии. Последние главы курса, освещающие развитие отдельных химических наук в текущем столетии, представляют собой лишь краткие обзоры важнейших открытий и явлений. Более подробное описание и исторический анализ огромного фактического материала, относящегося к развитию химии в текущем столетии, в особенности за последние 30 лет, — самостоятельная задача, которую еще предстоит решить историкам химии.

Отметим две особенности предлагаемого учебного пособия,

отличающие его от обычных историко-научных монографий. Во-первых, изложение истории крупнейших открытий и исследований всюду сопровождается краткими биографическими справками, посвященными авторам этих открытий и исследований, или же просто указаниями о времени их жизни. Во-вторых, в курсе выделены особые главы о развитии химии в России и в СССР. Едва ли есть необходимость аргументировать важность включения этих сведений в учебное пособие.

Данное пособие рассчитано и на чтение избранных глав по истории химии в тех высших учебных заведениях, где по каким-либо причинам чтение полного курса невозможно. В дополнение к лекционному курсу целесообразно организовать семинарские занятия для обсуждения и более подробной разработки важнейших вопросов исторического развития химии, особенно методологических проблем истории науки. Краткие доклады на таких семинарах поручаются студентам вместе с рекомендацией соответствующей литературы.

Значение преподавания истории науки, и истории химии в частности, в системе подготовки учителей химии в средней школе многократно подчеркивалось многими видными деятелями науки и культуры. Неоспоримо и большое идейно-воспитательное значение этого курса. Классики марксизма-ленинизма многократно указывали на важность разработки и изучения истории науки и техники для дальнейшего развития диалектического материализма и теории познания.

Остается высказать надежду, что предлагаемое учебное пособие будет содействовать улучшению преподавания истории химии, повышению научного и идейного уровня подготовки специалистов и прежде всего учителей химии средних школ.

ВВЕДЕНИЕ

Прежде чем достигнуть современного состояния, химия прошла сложный, многовековый путь развития. С течением времени круг известных химикам веществ, методов их получения и исследования постепенно расширялся. Одновременно расширялись и совершенствовались теоретические представления о составе и строении веществ, о химических явлениях и процессах.

Уже при самом общем знакомстве с этим процессом накопления химических знаний выявляются некоторые его характерные особенности. Прежде всего следует отметить, что основные направления развития химии заметно изменялись от эпохи к эпохе; так, каждой из них были свойственны свои проблемы, выдвигавшиеся для разработки и решения. В истории химии известны периоды практической и ремесленной химии, алхимии, иатрохимии, теории флогистона, аналитической и пневматической химии, химической революции, формирования атомно-молекулярного учения, зарождения и развития органической химии, физической химии и т. д.

Это объясняется тем, что развитие химии (как и других наук) происходило в определенных социально-экономических условиях, во взаимодействии с различными общественными явлениями и процессами. Огромное и разностороннее влияние на прогресс в области химии оказывали крупнейшие социально-экономические события: социальные революции, войны, научные и промышленные революции и другие явления.

Вторая особенность исторического процесса развития химии состоит в неравномерности протекания этого процесса. В истории химии известны периоды почти полного застоя и, наоборот, бурного, скачкообразного развития химических знаний. Это обусловлено социально-экономическими факторами. Так, в конце XVIII в. во Франции произошла буржуазная революция и почти одновременно с ней химическая революция как результат крушения теории флогистона и возникновения кислородной теории горения. В начале XIX в. центр развития химии переместился в

Англию, где возникла химическая атомистика и сделаны крупные открытия, что было связано с промышленной революцией, начавшейся в Англии в конце XVIII в. В результате Великой Октябрьской социалистической революции Советский Союз в короткий срок стал одной из ведущих стран в области развития науки. Из этого следует, что истинные причины и предпосылки развития химических знаний нельзя понять, если рассматривать их в отрыве от социально-экономической обстановки.

Основоположники марксизма-ленинизма многократно указывали на существование взаимосвязи и взаимообусловленности науки и производства. Ф. Энгельс подчеркивал, что «с самого начала возникновение и развитие наук обусловлено производством» [1].

Помимо этого, проявляются тенденции, обусловленные внутренними потребностями самой развивающейся науки, в частности, необходимостью теоретических обобщений добытого экспериментального материала или, наоборот, экспериментальной проверки вновь выдвигаемых гипотез и теорий. Наконец, существует еще один фактор развития науки. Это ученые, ее творцы. Несомненно, что от наличия хорошо подготовленных ученых, их организационных способностей в руководстве научными коллективами и других личных качеств в большой степени зависит не только успех отдельных научных исследований, но и рациональная направленность и интенсивность развития соответствующих областей науки.

Надо иметь в виду, что ученые представляют в определенной степени «продукт» своей эпохи как по своему общему мировоззрению, так и по направлению и характеру исследовательских задач, которые они ставят и решают. При всем этом нельзя, однако, отрицать большого значения индивидуальных качеств и интеллекта ученых, сказывающихся в постановке и решении научных задач. История отдельных открытий и развития науки вообще неразрывно связана с именами крупных ученых, с особенностями их творчества и условий их научной деятельности. Вот почему научно-биографический материал должен составлять неотъемлемую часть истории науки.

История химии отчетливо показывает, что социальные революции и связанная с ними перестройка социально-экономического базиса и его надстроек, как правило, ведут к резкому подъему научной активности ученых, к повышению интенсивности процесса развития науки, к научно-техническим революциям.

Ярким примером в этом отношении служит Октябрьская революция в России, давшая мощный импульс развитию науки и выдвинувшая в короткий срок нашу страну на одно из первых мест в мире в области науки, промышленности и образования.

[1] Маркс К. и Энгельс Ф. Соч., т. 14, с. 438.

Быстрый научно-технический прогресс в отдельных странах, как свидетельствует история, начинается обычно в результате резкого обострения потребностей в развитии производства, в решении важнейших научно-технических задач государственного значения, в связи с жизненной необходимостью быстрого подъема экономического потенциала страны.

Однако наличие потребностей производства и общества в широком смысле хотя и необходимо, но еще недостаточно для решения любых научно-технических задач, выдвигаемых жизнью. Одновременно необходимы и соответствующие материальные условия и технические возможности для практической реализации поставленных задач. Характер и содержание научных проблем, решавшихся в различные исторические эпохи, были всегда связаны с уровнем производительных сил общества. Определенному уровню производительных сил всегда соответствовала и определенная ступень развития науки и техники. К. Маркс писал в связи с этим: «Человечество ставит себе всегда такие задачи, которые оно может решить, так как при ближайшем рассмотрении всегда оказывается, что сама задача только тогда выдвигается, когда уже существуют или, по крайней мере, находятся в процессе возникновения материальные условия, необходимые для ее разрешения» [1].

Процесс исторического развития химии (и науки вообще) следует рассматривать в тесной связи и обусловленности с социально-экономическими явлениями, т. е. как процесс диалектического развития. Как известно, Ф. Энгельс указывал, что диалектическое развитие — это «причинная связь того поступательного движения, которое сквозь все отклонения в сторону и сквозь все попятные шаги пробивается от низшего к высшему» [2]. В настоящее время история химии в основном уже прошла собирательный период своего развития. На очереди стоит задача диалектической обработки накопленного (и описанного) фактического материала, выяснения причинных связей и взаимообусловленности исторических явлений. Конечная цель разработки истории химии состоит в открытии общих законов научного прогресса, в создании научных основ предвидения дальнейших путей развития химических наук.

Важнейшей задачей истории химии является исторический анализ состояния химических знаний в различные эпохи, установление причин и предпосылок крупнейших открытий и направлений исследований. При этом особое значение приобретает объективная оценка и критика теорий и экспериментальных исследований ученых прошлого, естественно, на фоне социально-экономической обстановки. Решая эту задачу, история химии воспитывает критический подход к идеям, теориям и методам

[1] Маркс К. и Энгельс Ф. Соч., т. 13, с. 7.
[2] Там же, т. 14, с. 663.

исследований современных ученых, помогая тем самым правильно оценивать действительные достижения науки в наши дни. Ф. Энгельс указывал, что «знакомство с историческим развитием человеческого мышления... необходимо для теоретического естествознания и потому, что оно дает масштаб для выдвигаемых этим естествознанием теорий» [1].

Знакомясь с историей научных открытий, современные исследователи нередко убеждаются в том, что корни многих открытий так или иначе лежат в прошлом науки. Одни открытия представляют собой следствие или развитие ранее высказанных идей и гипотез, другие — обобщают уже известные, но не связанные друг с другом экспериментальные данные, гипотезы и теории.

Вместе с тем изучение истории химии приводит к выводу, что крупнейшие открытия были всегда связаны с новаторской деятельностью ученых, своевременно выдвигавших и разрабатывавших наиболее актуальные и злободневные проблемы.

Знакомство с ходом исторического развития химии раскрывает различные стороны процесса накопления химических знаний. История крупных открытий и исследований ученых, их достижений и неудач, борьбы мнений, влияния традиций и т. д. дает возможность современному специалисту использовать в своей практической работе огромный опыт научной, производственной и общественной деятельности многих поколений выдающихся ученых.

История химии свидетельствует, что наука развивается совместными усилиями ученых всех народов мира, а не только представителей лишь нескольких наций Европы, как утверждают некоторые историки науки — буржуазные националисты. Поэтому очевидно значение истории науки для установления дружбы и взаимопонимания между учеными разных стран, их объединения в борьбе за научный прогресс, за использование достижений науки в мирных целях, для подъема благосостояния человечества.

Естественно, история химии изучает процесс развития химических знаний с учетом национальных и государственных особенностей, условий исследовательской деятельности и традиций, сложившихся в отдельных странах. В частности, в России научные традиции, основанные М. В. Ломоносовым, Д. И. Менделеевым и другими виднейшими учеными-патриотами, играют большую положительную роль в развитии науки.

Среди различных методов преподавания химии исторический метод, несомненно, имеет серьезные преимущества. Пользуясь историческим материалом, преподаватель как бы вводит учащихся в самую лабораторию научного творчества ученых, показывая, как возникали и развивались новые идеи и производились научные открытия.

[1] Маркс К. и Энгельс Ф. Соч., т. 14, с. 338.

Особо следует подчеркнуть идейно-воспитательное значение истории химии. Рассматривая явления и события прошлого науки в их последовательности и взаимосвязи, история химии с большой наглядностью демонстрирует, что наука в своем развитии подчинена всеобщим законам диалектического и исторического материализма.

В современную эпоху быстрого научно-технического прогресса знание истории химии помогает исследователям, преподавателям и производственным работникам более отчетливо сознавать свою роль специалиста, правильно понимать и выполнять задачи дальнейшего развития науки и техники. История химии изучает и описывает процесс развития химии на протяжении огромного периода времени — от глубокой древности и до наших дней. Естественно, что в кратком курсе речь может идти лишь о наиболее важных исторических событиях, явлениях и процессах, характеризующих важнейшие стороны накопления и развития химических знаний.

В эпоху научно-технической революции развитие химии идет исключительно быстрыми темпами. То, что еще вчера считалось новейшими достижениями науки, сегодня может стать достоянием истории, однако не все события недавнего прошлого относятся к истории. Объектами исторического изучения следует считать лишь те события, которые могут быть объективно оценены не только в сравнении с прошлым, но и с точки зрения последующего развития науки после того, как становится очевидным их научное и практическое значение.

Для понимания процесса развития химии в нашу эпоху наибольшее значение имеет изучение истории новейших открытий и исследований. Поэтому знакомство с историей химии последнего столетия приобретает особо важное значение для будущих специалистов-химиков.

ГЛАВА I.

ХИМИЧЕСКИЕ ЗНАНИЯ В ДРЕВНОСТИ

ХИМИЧЕСКИЕ ЗНАНИЯ У ПЕРВОБЫТНЫХ ЛЮДЕЙ

Процесс накопления химико-практических знаний начался в глубокой древности. Протекал он медленно. Условия жизни людей при первобытном родовом строе, добывавших средства к существованию путем использования природных продуктов, не благоприятствовали развитию производительных сил. Прошло несколько тысячелетий, прежде чем первобытные люди в жестокой борьбе за жизнь овладели некоторыми случайными химическими знаниями. В доисторические времена люди познакомились с поваренной солью, ее вкусовыми и консервирующими свойствами. Потребность в одежде научила наших далеких предков примитивными методами обрабатывать шкуры животных.

Овладение огнем произошло приблизительно 100 тысяч лет назад и ознаменовало новую эру в истории культуры. Для человека каменного века костер стал и своеобразной химической лабораторией. На огне он испытывал различные камни и минералы, обжигал глиняную посуду. Здесь же были получены и первые образцы металлов из руд — свинец, олово и медь.

На ранних стадиях первобытного строя металлы, особенно встречающиеся в самородном состоянии, применялись для украшений. А в эпоху неолита металлы уже применялись для изготовления орудий труда и оружия. В ряде регионов люди были знакомы и с некоторыми свойствами металлов, например плавкостью.

Названия некоторых металлов на языках древних народов связаны с космическими явлениями. Золото, например, называлось солнечным металлом или просто солнцем. Название Aurum происходит от латинского «аврора» — утренняя заря. Древние египтяне, армяне и другие народы знали о метеоритном железе, называли его «упавшим с неба» и «капнувшим с неба». В эпоху первобытного общества были известны и некоторые минеральные краски (охра, умбра и др.), применявшиеся для окраски различных предметов быта, тканей, для пещерной живописи и татуировки.

Первоначальные достижения человека в области практической химии были очень скромны, но на их основе происходило развитие химических знаний в последующие эпохи.

РЕМЕСЛЕННАЯ ХИМИЯ В РАБОВЛАДЕЛЬЧЕСКОМ ОБЩЕСТВЕ

В рабовладельческом обществе, основанном на эксплуатации труда огромного количества рабов, зародилась специализация производственных процессов, появились ремесленники — профессионалы в различных областях химической техники. Значительные достижения были сделаны в области металлургии. За несколько тысячелетий до н. э. в древних районах Месопотамии, Закавказья, Малой Азии и Египта добывали, очищали и обрабатывали золото. Были хорошо известны приемы добычи из руд меди, олова, свинца, а позднее серебра и ртути. Особый интерес вызывает широкое распространение в древнем мире медных («медный век»), а в дальнейшем бронзовых («бронзовый век») изделий. Предположение о том, что все эти предметы произведены из самородной меди, не выдерживает критики, если иметь в виду сравнительную редкость самородной меди в природе. Несомненно, что большие количества меди получали в древности не только из окисных руд, но и из сернистых. По-видимому, сернистые руды перед выплавкой меди подвергались окислительному обжигу, как это описано в позднейших сочинениях (например, у Теофила-пресвитера в X в.). Изделия из чистой меди производили в Месопотамии, Малой Азии, в Египте в IV—III тысячелетиях до н. э. К середине III тысячелетия до н. э. относится начало «бронзового века».

Железо в эту эпоху было известно только метеоритное. Железо из металлических руд тогда не получали, несмотря на то что для этого вовсе не требовались высокие температуры. Только в XII в. до н. э. в Малой Азии, на юге Армении, в Египте и Месопотамии появились изделия из «земного» железа и начался «железный век». Археологические данные указывают, что наиболее вероятной родиной металлургических производств следует считать южные районы современной Армении, Анатолии и Малую Азию. Дальнейшим важным шагом явилось развитие производств керамики, стекла, минеральных и растительных красителей, вяжущих строительных материалов, фармацевтических и косметических средств и т. д.

АНТИЧНЫЕ НАТУРФИЛОСОФСКИЕ УЧЕНИЯ

Развитие ремесленной химической техники в странах древнего мира и связанные с этим некоторые практические сведения о веществах и их превращениях вызвали к жизни первоначальные представления о природе различных веществ и начал, их составляющих.

Возникновение этих представлений относится к VII—V вв. до н. э., когда жили и основали свои философские учения Конфуций и Лао-Цзи в Китае, Будда в Индии, Зароастр в Персии, Фалес и другие философы в Греции. Знаменательно, что в основе учений всех этих философов древности о началах вещей лежат общие идеи, свидетельствующие о единстве мировоззрения у народов древнего мира.

Наиболее полное и яркое выражение учения о веществах и началах, их составляющих, получили у философов Древней Греции. Эти учения явились плодом наблюдения или, лучше сказать, созерцания природы и стремления дать общее объяснение всему многообразию вещей.

Ранние представления древнегреческих философов базировались на идее существования первичной материи («архисома» или «протил»)[1]. Так, Фалес из Милета (640—550 до н. э.) учил, что первоначалом всего существующего является вода. Испаряясь, вода превращается в «воздух», а после испарения воды (морской) остается «земля». Анаксимен из Милета (585—525 до н. э.) высказал идею, что началом вещей служит воздух. Гераклит из Эфеса (540—475 до н. э.) принимал в качестве первоначала вещей огонь. По мнению этого философа, все в мире изменчиво и подвижно, подобно огню. Весь мир — это поток постоянно сменяющихся явлений.

Наряду с такими представлениями существовали и учения о двух первоначалах, рождающих все вещи, подобно мужскому и женскому началам (антропоморфизм). Позднее возникла идея об ограниченном множестве начал. Так, Эмпедокл из Агригента (490—430 до н. э.), суммируя учения своих предшественников, высказал мысль о существовании четырех начал вещей: огня, воздуха, воды и земли. Эти начала, по Эмпедоклу, материальны и наделены свойствами любви и ненависти, вследствие чего они либо соединяются друг с другом, либо отталкиваются и взаимно уничтожают друг друга (огонь и вода). Почти одновременно с этим возникло учение о дискретном строении материи. Основоположником этого учения считают Левкиппа (500—440 до н. э.) и его ученика Демокрита из Абдеры (470—360 до н. э.). По мнению этих философов, все вещи состоят из мельчайших неделимых частиц — атомов[2]. Демокрит говорил об атомах: «Начала вселенной — атомы и пустота. Все же остальное существует лишь во мнении. Атомы не поддаются никакому воздействию (которое изменило бы их), и они неизменяемы вследствие твердости... Атомы суть всевозможные маленькие тела, не имеющие качества, пустота же — некоторое место, в котором все эти тела в течение всей вечности носятся вверх и вниз, или сплетаются каким-либо образом между собой, или наталкиваются друг на друга и отскакивают, расходятся и сходятся снова между собой в такие соединения, и, таким образом, они производят и все прочие сложные тела, и наши тела, и их состояния, и ощущения»[1].

[1] От греческих слов ἀρχή — начало, σῶμα — тело, πρωτη ὕλη — начальная (первичная) материя.

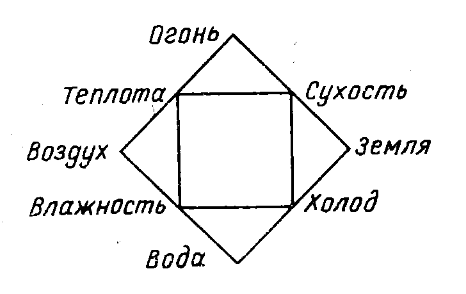
[2] От греческого слова ατομος — неделимый, нерассекаемый.

Атомистика Демокрита легла в основу естественнонаучного материализма, противоположного идеалистическим религиозным учениям об одухотворенности материи, о неизменности мира, сотворенного божеством в определенном навсегда виде. Античная атомистика в течение многих веков подвергалась поэтому гонениям со стороны духовенства различных религий и особенно преследовалась римско-католической церковью. Несмотря на это, передовые мыслители в течение многих веков постоянно возвращались к атомистическому учению, которое стало в конце концов прочной основой химии.

В древности и в средние века в различных натурфилософских построениях большое значение приобрело учение Аристотеля из Стагиры (384—322 до н. э.) о стихиях-качествах. Аристотель — ученик Платона, он основал свою школу в лицее в Афинах. Он был широко образованным философом-энциклопедистом и оставил много сочинений по естествознанию и философии, в частности по логике и диалектике.

Аристотель признавал четыре начала Эмпедокла, полагая, что, кроме них, существует пятый всеобщий принцип — усия, т. е. сущность. В средние века этот принцип назывался «пятой сущностью» или квинтэссенцией (quinta essentia). В отличие от Эмпедокла Аристотель считал четыре стихии не материальными субстанциями, а лишь носителями определенных качеств — теплоты, холода, сухости и влажности. Эти качества присущи в той или иной степени всем веществам и попарно противоположны друг другу. Каждая из стихий является носителем двух свойств. Так, вода — холодная и влажная, огонь — теплый и сухой и т. д. Количественное изменение одного из качеств стихий (входящих в состав тел), например, путем нагревания, сушки и т. д., приводит их к превращению в другие стихии. Например, холодная и влажная вода при нагревании превращается в теплый и влажный воздух и т. д. Отсюда следует, что вполне возможны превращения одних веществ в другие.

Учение Аристотеля о стихиях-качествах вскоре сделалось теоретической основой идеи о возможностях взаимного превращения металлов, в частности превращения (трансмутации) неблагородных металлов в золото. Эта идея легла в основу алхимии.



Стихии-качества Аристотеля

[1] Демокрит в его фрагментах и свидетельствах древности. ОГИЗ, 1935, с. 37.

Греческое слово «стихия» (ряд солдат или букв в слове) на латинском языке стало обозначаться словами «элемент» (elementum), «принцип» (principium) или «первичная материя» (prima materia). Древнегреческий философ Эпикур (372—271) развил в своих сочинениях учение Демокрита об атомном строении материи. Многие натурфилософы и естествоиспытатели в дальнейшем высказывали на основе античной атомистики собственные атомные (корпускулярные[1]) теории при объяснении различных явлений.

ХИМИЯ В ЭЛЛИНИСТИЧЕСКОМ ЕГИПТЕ И В ДРЕВНЕМ РИМЕ

В 332 г. до н. э. ученик Аристотеля — Александр Македонский завоевал Египет. Основанный им в дельте реки Нила город Александрия стал вскоре крупнейшим центром эллинистического Египта. После смерти Александра (323 до н. э.) его громадная империя распалась и в Египте воцарился один из военачальников армии Александра — Птолемей-Сотэр (родоначальник династии Птолемеев). По примеру египетских фараонов Птолемей завел роскошный двор. В качестве одного из придворных учреждений он основал Александрийскую академию, в которой обучались наукам и искусствам молодые люди, преимущественно греки. При академии был учрежден Дом муз (музей) и собрана огромная библиотека. Преемники Сотэра продолжали пополнять музей и библиотеку. Академия объединила много ученых-преподавателей. Среди них назовем здесь математика Эвклида и механика Архимеда.

Химия в Александрийской академии еще не выделилась в самостоятельную область знаний. Она составляла часть «священного тайного искусства» жрецов древнеегипетских храмов и была недоступна для широких масс. Сведения о переработке и подделке благородных металлов жрецы записывали в особых рецептурных сборниках, где наряду с ними приводили данные по астрологии и магии. Изложение сопровождалось религиозно-мистическими отступлениями, молитвами и заклинаниями.

С течением времени, однако, секреты «священного тайного искусства» египтян оказались доступными для ученых, а затем и ремесленников-греков. Знания в области практической химии, накопленные в Древнем Египте, таким образом, скрестились с греческой натурфилософией и ремесленной техникой. С точки зрения господствовавшего в те времена мировоззрения древнеегипетскую технику подделки золота и драгоценных металлов ремесленники рассматривали как подлинное «искусство превращения» одного металла в другой.

В уцелевших от времени Александрийской академии литературных памятниках «Лейденский папирус — X» и «Стокгольмский папирус» (III в.) описаны грубые приемы подделки золота, а также операции подделки драгоценных камней.

[1] Corpuscula — уменьшительное от слова corpus — тело.

Основателем «священного тайного искусства» авторы этих сочинений считают бога Озириса (Тота) или же Гермеса, называемого трисмегистосом, т. е. трижды величайшим. По имени Гермеса химия в средние века нередко называлась герметическим искусством, т. е. тайным (замкнутым) искусством. В сочинении Зосимы, по-видимому, впервые встречается название «химия», которое связывается с именем библейского Хема (Хама). Однако, как показали исследования, наиболее вероятно, что название «химия» связано с древнеегипетским словом «хюма», означавшим землю (ср. с лат. humus — земля).

Александрийская академия просуществовала почти тысячу лет. За это время ее библиотека и музей неоднократно подвергались пожарам и разрушениям по наущению реакционного духовенства. В VII в. библиотека была окончательно уничтожена, прекратила свою деятельность и академия.

Эллинистический период развития «тайного священного искусства» и соответствующих ремесел оставил определенные следы в развитии химии. В Александрии были усовершенствованы многие приемы химической техники, особенно в области металлургии, обработки металлов, а также красильного искусства, фармации и других отраслей. За это время значительно расширился ассортимент химикатов, применявшихся для различных целей ремесленниками.

Александрийские ученые не внесли ничего нового в натурфилософию. Гностики и неоплатоники лишь исказили и мистифицировали материалистическое содержание учений Демокрита и Аристотеля. Получила распространение идея об одухотворенности вещей, которая в дальнейшем стала основой реакционного динамизма. Реакционная идеология создавала благоприятную почву для распространения магии, астрологии и искусства «трансмутации» металлов, получившего позднее название «алхимия».

Среди других крупных центров культуры древнего мира выделяется Рим — столица огромной Римской империи. Здесь получили широкое развитие ремесленные производства, и ученые разных национальностей занимались преподаванием и научно-литературной деятельностью. О высоком уровне древнеримской натурфилософии и химико-технических производств свидетельствуют дошедшие до нас сочинения, относящиеся к началу новой эры, например поэма натурфилософского содержания Лукреция (99—55 до н. э.) «О природе вещей». Автор этого произведения — последователь материалистических учений Демокрита и Эпикура. В книге Лукреция содержится много высказываний о вечности материи, о сохранении вещества, об атомах. В частности, описано вечное движение первичных частиц.

Другое сочинение — «Естественная история» Плиния второго

(23—79 гг.) представляет собой обширную энциклопедию из 37 книг (глав). В последних книгах Плиний приводит много интересных сведений о металлах, минералах, стекле, упоминает множество известных ему веществ, применявшихся в то время ремесленниками. Большинство сведений заимствовано Плинием из источников, которые до нас не дошли. Среди них имеются и фантастические данные, почерпнутые из сомнительных источников. При всем этом книга Плиния ярко иллюстрирует высокий уровень ремесленной химической техники в Древнем Риме.

Достижения практической и ремесленной техники в эллинистическом Египте и в Риме с точки зрения современного развития химии, конечно невелики. Но нельзя не отметить успехи древних металлургов, красильщиков и фармацевтов. Все эти три области ремесленной химии стали исходными для возникновения химии в позднейшее время.

ГЛАВА II.

АЛХИМИЧЕСКИЙ ПЕРИОД

АРАБСКАЯ АЛХИМИЯ

После падения под напором варваров Западной Римской империи (V в.) в Италии и вообще в южной Европе, по выражению Ф. Энгельса, наступила «темная ночь средневековья». Восточная Римская империя (Византия со столицей Константинополем), провозгласившая христианство государственной религией, продолжала еще в III—V вв. некоторые традиции античной науки. Однако в результате религиозных споров и преследований еретиков (последователей античной натурфилософии) Византия лишилась своих наиболее видных ученых, вынужденных бежать от преследований на Восток.

Вследствие этого в Месопотамию и Персию переместились некоторые центры науки. В V и VI вв. были основаны, в частности, Эдесская и Джунди-Шарпурская академии. Здесь в течение двух столетий преподавали античную науку. Некоторые из произведений греческих и александрийских ученых были переведены на сирийский и персидский языки. Деятельность этих академий скоро прекратилась из-за отсутствия благоприятных условий для работы ученых.

В VII в. в развитии химии и естествознания начался новый период, связанный с деятельностью арабов. Как известно, в VII в. возникла новая религия — ислам. И вскоре после этого начались арабские завоевания. Подчинив себе многие страны Ближней и Средней Азии, арабы овладели Египтом и Северной Африкой и, наконец, завоевали Испанию. Возникла огромная Арабская империя (халифат) с центром в Дамаске, а затем в Багдаде. В начале завоевательных войн арабы не интересовались культурными и научными ценностями в покоренных странах. Но вскоре халифы, подражая древним властителям, завели себе роскошные дворы с различными придворными учреждениями и должностями врачей, философов, астрологов, магов, алхимиков и т. д. и стали покровительствовать наукам.

Среди наук, получивших развитие в столицах халифатов, была и химия. В VIII—IX вв. появились арабские химики, не только воспринявшие знания своих александрийских предшественников, но и своеобразно развившие эти знания. Вместо греко-латинского названия «химия» арабы ввели свое название — «алхимия». Главное место в алхимии отведено учению о металлах, их получению и очистке, металлическим сплавам и трансмутации металлов.

Одним из первых крупных арабских алхимиков был Джабир-ибн-Гайян (721—815). Ему приписывается авторство «Книги 70», представляющей собой энциклопедию политических, теологических и натурфилософских знаний. Последние главы «Книги 70» содержат сведения о металлах, минералах, солях и других веществах. Джабир — сторонник учения Аристотеля о стихиях, но оно не удовлетворяет его вполне, так как стихии-качества не могли характеризовать такие свойства металлов, как блеск и ковкость. Джабир ввел представление об особых элементах металлов — сере и ртути, рассматривая их символически: серу как принцип горючести и ртуть как принцип металличности (блеска). Джабир развил теорию образования и созревания в недрах земли металлов из серы и ртути. Соединяясь под влиянием земной теплоты, сера и ртуть образуют все семь металлов[1]. Труднее всего образуется золото — наиболее «совершенный» металл. Но его образование под действием теплоты возможно ускорить, добавив в смесь ртути и серы некий медикамент, «вылечивающий» несовершенные металлы, а еще лучше — «эликсир». Джабиру хорошо известны вещества, применявшиеся в «тайной науке» александрийцев для превращения металлов (соединения мышьяка, серы, сурьмы, нашатырь и т. д.).

К более позднему периоду относится деятельность другого арабского алхимика — Ар-Рази (865—925), занимавшегося медициной и алхимическими опытами. До нас дошли его сочинения «Книга тайн», «Книга тайны тайн» (изданная на русском языке). Ар-Рази — атомист, вместе с тем он придерживался учения Аристотеля о стихиях и верил в возможность трансмутации металлов. В своих сочинениях он описал некоторые приемы приготовления золотоподобных сплавов, называя их операциями «стоя у горна». В сочинениях Ар-Рази упоминаются разнообразные вещества, описываются химическая посуда и различные лабораторные приборы и приемы.

[1] Число 7 в древности считалось священным и олицетворяло число дней в неделе, число планет, металлов, чудес мира и пр.

2 Заказ № 4541

Ар-Рази, по-видимому, первым дал классификацию веществ, известных в то время. Он разделил их на три большие группы: землистые (минеральные), растительные и животные, предвосхищая распространенную впоследствии систему «трех царств природы». Наиболее полно им разработана классификация минеральных веществ.

Арабские алхимические рукописи раннего периода (VIII—X вв.) в отличие от александрийских сочинений написаны достаточно ясным языком без применения мистической символики и зашифровок. С течением времени характер сочинений арабских авторов изменился. Описания операций стали более туманными, резко возрос в них элемент мистики. Позднейшие арабские сочинения по алхимии менее оригинальны и представляют собой компиляции и комментарии трактатов раннего периода.

Однако в XI—XIII вв. в отдельных странах арабского мира время от времени появлялись еще крупные ученые. Назовем здесь, в частности, Ибн-Сина (Авиценну) — знаменитого врача, бухарца по национальности (980—1037). Ему принадлежит несколько широко известных в средние века и в новом времени сочинений, прежде всего «Канон медицины», а также «Книга исцеляющих средств». Эти книги были важнейшими руководствами для врачей в течение многих веков. Как химик Авиценна — последователь Аристотеля — был также знаком с приемами химической ремесленной техники. Он широко применял разнообразные химические вещества для лечения и решительно отрицал возможность трансмутации металлов.

Достижения арабских алхимиков и врачей, отраженные в соответствующих сочинениях, следует рассматривать как важное звено между античной и западноевропейской наукой.

АЛХИМИЯ В ЗАПАДНОЙ ЕВРОПЕ

До XI в. население Западной Европы по культурному уровню мало чем отличалось от народов Востока. Эпоха феодализма, начавшаяся в Европе, ознаменовалась быстрым ростом городов, ставших центрами ремесленного производства. Одним из следствий этих перемен явилась потребность в подготовке образованных специалистов в области медицины (в связи с постоянными эпидемиями), юриспруденции и некоторых других наук. В крупных городах Европы наряду с ранее существовавшими духовными школами возникли университеты. Первые из них были основаны в Болонье (1119), Монпелье (1189) и Париже (1200).

В XII в. появились первые переводы арабских алхимических сочинений на латинский язык. Идея трансмутации металлов попала на благоприятную почву и получила широкое распространение. Уже в XII в. алхимические занятия (поиски способов изготовления искусственного золота) привлекли множество адептов (приверженцев) в Италии, Франции и Германии. Вскоре появились образованные европейские алхимики, главным образом духовные лица, которые на базе арабской алхимической литературы основали европейскую алхимическую литературу. Среди наиболее крупных алхимиков-европейцев был Альберт Больштедтский, или Альберт Великий (1193—1280), — монах, доминиканец. Одно время он был епископом, но удалился в один из монастырей для научной работы. Альберт занимался как теоретической, так и практической алхимией.



Роджер Бэкон (1214—1294)

Как алхимик Альберт — последователь арабов. Он поддерживал сернортутную теорию состава металлов. В «Книге об алхимии» он высказывает мнение, что трансмутация металлов вполне возможна и для ее осуществления достаточно изменить лишь плотность и цвет металлов. Для этого следует применять нужные химикаты и подвергать неблагородные металлы соответствующей обработке. В то же время Альберт был хорошо знаком со способами определения подлинности золота.

Виднейшим алхимиком той же эпохи был англичанин Роджер Бэкон (1214—1294). Он был монахом-францисканцем, получил разностороннее образование и некоторое время преподавал в Париже и Оксфорде. Здесь коллеги заподозрили его в занятиях колдовством. Р. Бэкон попал в тюрьму, где провел значительную часть своей жизни. В тюрьме и были написаны его теологические, философские и другие сочинения.

Из алхимических сочинений Р. Бэкона наиболее известно «Зеркало алхимии». Здесь не совсем четко описаны операции приготовления «философского камня» и трансмутации металлов, которые следовало производить с различными предосторожностями.

Наряду с монахами алхимией занимались и светские лица. Так, известны сочинения врача и алхимика Арнольда Вилланованского (1240—1311). Жизнь этого алхимика полна превратностей и разнообразных приключений. Из его сочинений получила известность книга «Розарий философов». В этом и других сочинениях Арнольд не отделяет алхимию от медицины. Он упоминает различные химикаты, рекомендуемые для лечебных целей, особенно яды и противоядия. Среди чудодейственных средств лечения он выделяет всеисцеляющую панацею. Арнольд, по-ви-

2*

димому, первым описал винный спирт, называемый им «водой жизни» (aqua vitae), и указал, что он может быть получен дистилляцией виноградного вина. Оценивая силу философского камня, Арнольд указывает, что добавка 1% его к ртути способна превратить ее в настоящее золото.

В числе других алхимиков средневековья обычно называют Раймонда Луллия (1235—1313), современника и ученика Р. Бэкона. Основная область деятельности Р. Луллия — схоластическая философия и логика. Алхимические сочинения под его именем, широко распространенные в последующие столетия («Завещание», «Путеводитель по алхимии» и др.), вероятно, ему не принадлежат («Псевдолуллий»).

Значительная часть рукописей алхимической литературы, обращавшейся в Европе в XIII—XVI вв., представляет собой переработки или компиляции сочинений Альберта великого, Р. Бэкона, Арнольда и др. Однако отдельные сочинения, известные под псевдонимами, являются вполне оригинальными. Так, в XIV в. получила широкую известность книга араба Гебера, озаглавленная «Сумма совершенств». В этой книге, помимо чисто алхимических сведений, приведены описания некоторых химических операций и лабораторных приборов, а также даны сведения о кислотах, в том числе о крепкой водке (aqua fortis), т. е. селитряной, или азотной кислоте и царской водке (aqua regis). «Сумма совершенств», естественно, не могла принадлежать Джабиру (латинизированное имя — Гебер), а написана неизвестным автором, скрывшимся под именем знаменитого арабского алхимика.

В XIV—XVI вв. алхимические занятия получили чрезвычайно широкое распространение в различных странах Европы. В этот период ничего нового к старым теоретическим и экспериментальным основам алхимии не было добавлено. Можно лишь отметить некоторое расширение сведений о способах получения и применения различных веществ. В XVI в. в Западной Европе получили громкую известность сочинения некоего Василия Валентина, особенно его книга «Триумфальная колесница антимония». Оказалось, что имя Василия Валентина также псевдоним. По своим теоретическим воззрениям Василий Валентин — типичный алхимик. В его сочинениях приведено много новых для того времени сведений химического и практического характера.

Василий Валентин впервые обстоятельно изложил концепцию о трех началах тел (tria prima) — ртути, сере и соли. Эти начала, как и стихии Аристотеля, нематериальны и лишь символизируют соответствующие свойства металлов — металличность, окисляемость (способность переходить в состояние «земли») и способность образовывать соли. По мнению Василия Валентина, металлы образуются в земле под влиянием космических причин. Эта идея не нова: еще александрийские авторы сопоставляли металлы с планетами и обозначали их символами планет.

Василий Валентин приводит много сведений о различных веществах и способах их получения. По-видимому, впервые он упоминает о «соляном спирте» (соляная кислота), который можно получить нагреванием смеси поваренной соли и железного купороса. Василий Валентин описывает также действие соляного спирта на металлы. О других кислотах — купоросном масле, крепкой водке и царской водке — он говорит как о хорошо известных веществах.

В книге «Триумфальная колесница антимония» описана сурьма. По-видимому, Василий Валентин понимал, что сурьма является металлом, но не решался прибавить к священному числу 7 металлов восьмой и потому называл сурьму «свинцовым антимонием». Он упоминает также о многих веществах: нашатыре, солях ртути, цинка, сурьмы, олова и других металлов. Как алхимик Василий Валентин широко пользовался в своих сочинениях аллегориями и символикой. Различные вещества, применявшиеся в алхимических операциях, он обозначал так: «лебедь», «черный ворон», «лев», «король и королева», «птица феникс» и др.

Начиная с середины XV в., с введением книгопечатания, алхимические сочинения стали распространяться в огромном числе экземпляров, привлекая все новых и новых адептов. Алхимия получила широкое распространение в эпоху безраздельного господства над умами религиозной идеологии и тесно связана с религиозными верованиями. Добиваясь заветной цели, алхимики прибегали к молитвам, заклинаниям, колдовству, некромантии (манипуляции с трупами), вызовам бесов и другим подобным приемам. Они рассчитывали на удачу трансмутации, как на чудо, которое возможно совершить с помощью бога и дьявола.

В своей деятельности алхимики были изолированы от практических задач производства. Они считали ниже своего достоинства общение с ремесленниками, которые были хорошо знакомы с большинством применявшихся при алхимических операциях веществ и соответствующими операциями.

Положительное наследие алхимического периода невелико. Оно состоит во введении в лабораторную практику простейших видов химической посуды и аппаратуры и в описании обычных химических операций. В теоретическом отношении алхимики не внесли в химию чего-либо существенного, что могло бы оказать прогрессивное влияние на дальнейшее развитие химии.

Следует отметить, что в эпоху расцвета алхимии в европейских городах происходило значительное развитие ремесленных (в том числе химических) производств. Химики-ремесленники добились значительных успехов как в расширении ассортимента производимых химикатов и материалов, так и совершенствования аппаратуры и приемов производства. Свидетельствами достижений ремесленников в эту эпоху могут служить крупнейшие изобретения, вошедшие в практику: введение пороха и огнестрельного оружия, изобретение граверного искусства, компаса,

очков, телескопа, усовершенствование техники часового дела и др.

Реальным прогрессом в средние века химия обязана в значительно большей степени ремесленному производству, чем алхимии.

ГЛАВА III.

ЭПОХА ТЕХНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ИАТРОХИМИИ

ЭПОХА ВОЗРОЖДЕНИЯ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА РАЗВИТИЕ ХИМИИ

В конце XIII в. в Европе началась так называемая эпоха Возрождения, вызвавшая глубокие перемены во всех областях общественной жизни.

Распространению новых идей Возрождения в высшей степени содействовали изобретение книгопечатания (1440), быстрое развитие ремесел и торговли, путешествия в отдаленные страны, предпринимавшиеся смелыми мореплавателями. В области естественных наук эта эпоха ознаменовалась появлением ученых-новаторов, поколебавших своими открытиями основы религиозно-схоластической и аристотелевской науки. В 1542 г. Н. Коперник ниспроверг старую геоцентрическую систему мироздания, освященную авторитетом библейских учений. Дальнейшее развитие гелиоцентрическая система Коперника получила в открытиях И. Кеплера и Г. Галилея, заложивших основы теоретической астрономии. Больших успехов в эту эпоху достигли механика, математика, физика и другие науки. Главным фактором прогресса науки были потребности производства, связанные с преобразованиями в способах и масштабах производства. На смену старинному ремесленному мастерству пришла новая форма производства — мануфактура (прообраз будущей фабрики). Мануфактура по существу представляла собой предприятие капиталистического типа, и ее появление ознаменовало зарождение буржуазного общественного строя.

Эти социально-экономические преобразования и научные открытия явились источником сдвигов в мышлении образованной части общества, что привело в дальнейшем к формированию нового буржуазного мировоззрения, отвергающего религиозную схоластику.

Одним из выдающихся ученых-энциклопедистов эпохи Возрождения был итальянец Леонардо да Винчи (1452—1519). В его деятельности сочетались труды и изобретения по математике, механике, инженерному делу, анатомии и живописи. Леонардо да Винчи как художник и инженер интересовался и химией. Им даны описания различной химической аппаратуры, в особенности приборов для дистилляции, часть которых была сконструирована им самим.

СОЧИНЕНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ В ЭПОХУ ВОЗРОЖДЕНИЯ

Эпоха Возрождения ознаменовалась значительными усовершенствованиями в различных отраслях производства, особенно металлургии. Некоторые металлурги собирали и обобщали веками накопленные сведения о технике добычи руд, выплавки и обработки металлов и сплавов. Появились своего рода энциклопедии металлургической технологии. Среди сочинений такого рода необходимо отметить книгу «О пиротехнии», написанную итальянским металлургом и литейщиком Ваноччо Бирингуччо (1480—1539). Название этой книги не означает, что она посвящена пиротехнике. Пиротехния — это описание операций, осуществляемых с помощью огня, и представляет одно из названий химии. В книге приведены некоторые данные и по алхимии. Однако автор прочно стоит на почве практики и далек от увлечения алхимическими задачами. Сочинение по металлургии написано саксонским врачом и металлургом Георгием Агриколой (1494—1555), посвятившим всю жизнь изучению металлургии. Книга называется «12 книг по металлургии», в ней подробно описаны приемы разведки руд, их добычи и переработки. Специальные главы содержат сведения о добыче и переработке различных солей и минералов. Автор сопровождает изложение наглядными иллюстрациями.

Как практик Г. Агрикола полностью отрицает химические фантазии о возможности трансмутации металлов и решительно высказывается против алхимии.

Сочинения В. Бирингуччо, Г. Агриколы и некоторых других авторов, появившиеся в XVI в., ознаменовали собой новое явление в развитии химии и в химической литературе. Эти книги совершенно не похожи по своему содержанию и характеру изложения на туманно написанные алхимические сочинения, которые до XVI в. были единственным жанром химической литературы.

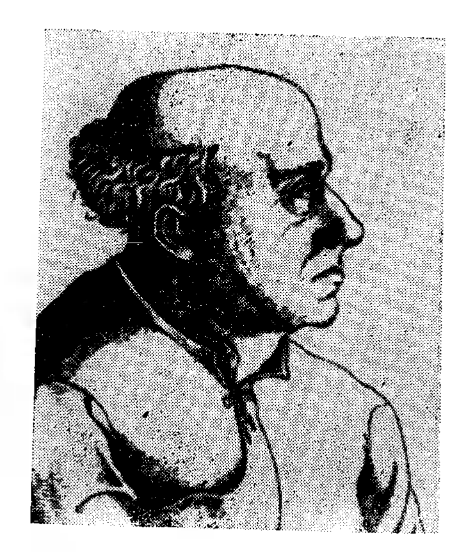
ИАТРОХИМИЯ

Наряду с появлением сочинений нового типа по металлургии и пробирному анализу в химии происходили и другие важные перемены, свидетельствующие о наступившем переломе в формировании основных направлений развития науки. В XVI в. было основано новое направление — химия в медицине — иатрохимия, т. е. «врачебная химия».

Виднейшим представителем иатрохимии был Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм (1493—1541), получивший громкую известность под именем Парацельса, которое он сам себе присвоил. Парацельсу и принадлежит заслуга реформатора медицины и химии.

Будучи врачом, хорошо знакомым с химией, Парацельс предложил объединить обе области в единую науку — иатрохимию[1]

[1] От греческого слова ἰατρός — врач.



Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм (Парацельс) (1493—1541)

(врачебную химию). В этой науке главная роль отводилась медицине, химия же рассматривалась им в качестве обслуживающей медицину науки.

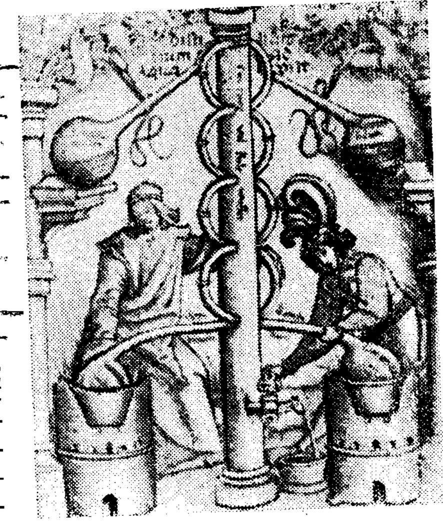
Теоретические воззрения Парацельса в области химии и алхимии базировались на признании им трех первоначал алхимиков — ртути, серы и соли. Учение о трех началах он распространил и на область медицины, полагая, что организм также состоит из этих трех начал. Таким образом, в противовес учению Аристотеля, на основе которого лечение производилось веществами с выраженными «качествами стихий», составляющих лекарственные препараты (горячительные, охладительные и прочие средства), Парацельс выдвинул химическую теорию лечения болезней, основанную на том, что возникновение болезней связано с нарушением равновесия в организме трех начал алхимиков. Исходя из этого, Парацельс стал применять для лечения различные минеральные вещества, в том числе сильнодействующие ртутные, мышьяковые и сурьмяные препараты. Большое значение он приписывал «золотой тинктуре», т. е. коллоидному раствору золота (питьевое золото — aurum potabile). Главным же лекарством он считал приготовлявшуюся им самим смесь из минеральных и растительных веществ, которую он называл квинт-эссенцией. В своей теории химических функций организма Парацельс отводил видное место фантастическому духу Архею, живущему будто бы в желудке человека и регулирующему пищеварение. Если сам Архей заболевал, то в организме начинался процесс отложения вредных осадков (тартара), подобных винному камню, осаждающемуся на стенках бочек с вином.

Несмотря на подобные фантазии, Парацельс был одним из образованных врачей и химиков своего времени. Он оставил много сочинений как по медицине, так и по химии. Большая часть их изложена туманным языком, по-видимому, вследствие того, что эти сочинения Парацельс диктовал своим ученикам во время путешествий. К тому же он верил в существование философского камня и усвоил приемы того времени туманного изложения алхимиков.

Современники относились к Парацельсу различно. Одни считали его великим врачом, а другие (их было большинство) —

шарлатаном. Несомненно, что его сочинения оказали глубоко положительное влияние на развитие медицины и химии. Парацельс тем самым отделил химию от алхимии, и ее стали преподавать в университетах в качестве раздела медицины.

Среди последователей Парацельса широкую известность получил Андреас Либавий (1540—1616), который был врачом и преподавателем химии в Германии. Хотя А. Либавий и не полностью следовал Парацельсу в применении сильнодействующих веществ при лечении, он был типичным представителем иатрохимического направления.



Дистилляция спирта (аква вите) (1510)

В 1597 г. А. Либавий выпустил обширный курс химии, названный «Алхимией», — первый в истории учебник химии. В этом курсе прежде всего описана техника лабораторных операций; химическая посуда и различные приборы, особенно нагревательные и перегонные аппараты.

Во второй части курса А. Либавий рассматривает различные вещества, способы их получения и применения. Простые вещества он делит на две большие группы — магистерии и экстракты. Большинство веществ, описанных в «Алхимии», имело большое практическое значение в медицинской практике, в частности магистерии «питьевых металлов» — золота, серебра, железа, так называемые экстракты, эссенции, водки, настойки и др. А. Либавий и сам был, очевидно, не чужд занятиям препаративной химией. Им впервые была установлена идентичность купоросного масла (купоросного спирта), получавшегося при сильном нагревании купоросов, с серным маслом, получавшимся при сжигании серы в смеси с селитрой. «Алхимия» Либавия была в течение многих лет пособием для обучения химии врачей и аптекарей и оказала определенное влияние на развитие химического образования.

Крупнейшим представителем иатрохимического направления был голландский ученый Иоганн Баптист Ван Гельмонт (1577—1664).

В трудах Ван Гельмонта — талантливого ученого сочеталось новаторство в области химии и фантастические верования в самые нелепые утверждения алхимиков и мистиков. Однако любознательный Ван Гельмонт интересовался теоретическими

проблемами и практическими вопросами иатрохимии — приготовлением лекарств.

В области теоретической химии Ван Гельмонту принадлежит постановка вопроса об истинных составных частях (началах) сложных тел. Он отвергал стихии Аристотеля и три начала алхимиков. По мнению Ван Гельмонта, только те тела могут быть признаны простыми, которые получаются в результате разложения сложных тел.

Так, при сгорании органических веществ всегда образуется вода; она и должна быть признана элементарным телом.

Для проверки этой теории Ван Гельмонт поставил опыт. Он посадил отросток ивы в горшок, наполненный предварительно прокаленной землей, и в течение пяти лет ежедневно поливал растение, следя за тем, чтобы в горшок не попадали посторонние вещества. Через пять лет он взвесил иву вместе с опавшими за этот срок листьями и установил, что масса растения увеличилась на 159 фунтов. При этом масса земли, которая была снова прокалена, практически не изменилась. Увеличение массы дерева произошло, по мнению Ван Гельмонта, только за счет воды, превратившейся в древесину.

Несмотря на неправильный вывод, выдающийся опыт Ван Гельмонта был примечателен тем, что он оказался одним из первых в истории науки примеров количественного исследования.

Помимо идеи о воде как элементарном теле органических веществ, Ван Гельмонт высказал важные соображения об элементарных составных частях минеральных веществ. Так, он указал, что при растворении серебра в селитряной кислоте, серебро не уничтожается, так как оно вновь может быть выделено в том же количестве в виде «рогового серебра» (хлорида) из раствора.

Большое значение имеют «пневматические»[1] исследования Ван Гельмонта. В его эпоху не различали отдельных газов и считали их разновидностями воздуха.

Занимаясь изучением процесса брожения, Ван Гельмонт обнаружил выделение при этом некоего воздуха («духа»). Тот же самый «дух» был получен им и при сжигании угля. Поэтому он назвал его «лесным духом» (лесным спиртом), или же «газом». «Этот дух, — писал он, — до сих пор неизвестный, я называю новым именем — газ»[2]. Таким образом, мы обязаны Ван Гельмонту введением в химию группового названия газообразных продуктов.

---

[1] От греческого слова πνεῦμα — дух, дуновение, газ.

[2] Название «газ», по замечанию Ван Гельмонта, связано с греческим словом «хаос». В действительности это название происходит от древнеславянского слова «гасить». Соседняя с Голландией Померания была населена во времена Гельмонта славянами.

Ван Гельмонт выдвинул также важную идею о роли ферментов и ферментации в живых организмах. По его мнению, ферменты присутствуют во всех органах и «соках» живых организмов.

Теория ферментации была в дальнейшем развита последователями Ван Гельмонта и явилась исходным пунктом учения о биокатализе.

Все эти выдающиеся исследования и открытия Ван Гельмонта, так же как и его стремление объяснить химические явления с новых точек зрения, уживались у него с самыми отсталыми верованиями и объяснениями мистического характера.

Так же как и Парацельс, Ван Гельмонт всегда верил в существование духов, нимф и сильфидов, играющих будто бы важную роль в жизненных процессах. Верил он и в парацельсовского Архея, хотя и ограничивал его функции в организме. Верил он и в самозарождение, говоря, например, что, если в кадку с мукой бросить грязную рубаху, в ней сами собой зародятся мыши.

Странное сочетание передовых и крайне отсталых, реакционных воззрений, впрочем, характерно для большинства ученых-иатрохимиков.

В развитии химии XVII в. прошел под знаком господства иатрохимических идей. Иатрохимические методы лечения болезней и связанные с этим поиски новых минеральных лечебных средств, создание иатрохимических рецептурных сборников и фармакопей — главные черты деятельности врачей и аптекарей этого периода. Несмотря на то что в своем большинстве иатрохимики ограничивались в своей деятельности использованием наследия Парацельса, А. Либавия и Ван Гельмонта, некоторые из них, особенно во второй половине XVII в., высказывали прогрессивные идеи и даже делали экспериментальные открытия.

Иатрохимик Делебоэ Сильвий (1614—1672) усовершенствовал учение о химических функциях организма и полностью отверг существование парацельсовского Архея. Он придавал первостепенное значение в процессе пищеварения «сокам» — слюне, желудочному соку, желчи и др. Сильвий определял медицину как прикладную химию, в то же время химии он отводил роль служанки медицины.

Современник Сильвия — Отто Тахений (1620—1699) впервые указал, что все соли состоят из какой-то кислоты и щелочи. Он полагал, впрочем, что из этих двух веществ состоят все тела мира.

О. Тахений разработал некоторые приемы качественного химического анализа и исследовал явление увеличения массы металлов при прокаливании их на воздухе.

Представители иатрохимического направления внесли определенный вклад в развитие химии. Однако ограничение ими задач

химии исключительно удовлетворением нужд медицины не только не содействовало, а скорее препятствовало развитию различных направлений технической химии и главное — возникновению новых теоретических представлений.

Традиции иатрохимической школы долгое время тяготели над химией, препятствуя развитию экспериментальных исследований и возникновению новых представлений о химических явлениях.

ТЕХНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ В XVI И XVII СТОЛЕТИЯХ

Наряду с появлением литературы по металлургии и возникновением иатрохимии следствием эпохи Возрождения было и возникновение технической химии, оказавшей значительное влияние на прогресс химических знаний.

В средние века и в эпоху Возрождения в Европе существовали лишь мелкие кустарные производства химикатов. Обычно ремесленники различных специальностей сами готовили для своих потребностей необходимые вещества в небольших количествах. Введение огнестрельного оружия и расширение потребностей в химикатах с возникновением мануфактурного производства привели к быстрому расширению производства селитры, пороха, кислот и щелочей, поташа, красок и других материалов и к укрупнению существующих производств.

В результате этого уже в XVI в. появились видные специалисты-производственники и химики-техники. Среди них следует назвать Франсуа Бернара Палисси (1510—1589). В молодости он специализировался в области производства соды и стекла, в 1539 г. заинтересовался рецептурами красителей и глазурей для фаянсовой посуды. В течение 15 лет он упорно искал способы изготовления таких красителей и глазурей, дошел до нищенства, но все же добился успеха. Его рельефные, ярко раскрашенные фаянсовые изделия пользовались огромным спросом и получили распространение во всей Европе. Секреты красок и глазурей Б. Палисси не опубликовал. Ему принадлежит идея применения извести в качестве удобрения для кислых почв.

Наиболее видным представителем химико-технического направления в XVII в. был Иоганн Рудольф Глаубер (1604—1668). Он был врачом по образованию и примыкал к иатрохимическому направлению. Главными его занятиями были разработка и совершенствование технологии различных химических производств, а также и алхимия. В одном из сочинений — «Новые философские печи» — И. Глаубер описывает типы нагревательной аппаратуры, в частности различные типы лабораторных и производственных печей, сконструированных самим автором. Он рабо-

тал также над совершенствованием технологии производства различных веществ, в частности уксуса из вина и винного камня. Наибольшее значение для развития химии приобрел разработанный И. Глаубером способ получения чистых соляной и азотной кислот.



Рудольф Глаубер (1604—1668)

В XV и XVI вв. соляную и азотную кислоты получали старинным способом — прокаливанием смеси поваренной соли и селитры с железным купоросом. Кислоты, отогнанные из смеси, были сильно загрязнены примесями железа и других веществ. Изучив этот способ получения кислот, И. Глаубер пришел к выводу, что при нагревании смеси купороса и соли вначале образуется купоросное масло, которое затем вытесняет из поваренной соли и селитры их кислоты. Заменив в смеси железный купорос купоросным маслом, И. Глаубер действительно получил обе кислоты в достаточно чистом виде. Ему удалось далее получить и концентрированные соляную и азотную кислоты.

И. Глаубер обратил внимание на остаток, полученный в реторте, после отгонки кислот. Растворив этот остаток в воде, он выделил кристаллы соли, обладающей сильным слабительным действием, и назвал ее удивительной (Sal mirabile). Современники ученого назвали эту соль глауберовой солью, и это название сохранилось до наших дней.

И. Глауберу принадлежат также некоторые рецептуры лечебных препаратов. Этот раздел препаративной химии он назвал спагирической фармакопеей[1]. После И. Глаубера химию называли поэтому спагирическим искусством или просто спагирией.

Быстрый прогресс в области технической химии отразился на расширении и совершенствовании химических производств в Европе и в России, где стали получать в больших количествах селитру, порох, поташ, краски, мыло и другие химикаты. К этому же времени относится возникновение железоделательных мануфактур и заводов по выплавке цветных металлов. В Европе началась эпоха капитализма, и развитие химии пошло по новым путям, в тесной связи с новыми потребностями производства и общества.

---

[1] «Спагирия» (от греческих слов ἀγείρω — соединяю и σπάω разделяю) — искусство соединения и разделения.

ГЛАВА IV.

ЭПОХА ТЕОРИИ ФЛОГИСТОНА

УСЛОВИЯ РАЗВИТИЯ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ ВО ВТОРОЙ ПОЛОВИНЕ XVII в.

Во второй половине XVII в. мануфактура как форма зарождающегося капиталистического производства получила в Европе широкое развитие. Переход от ремесленного производства к мануфактуре ознаменовался появлением различных механических устройств (вододействующие машины, подъемные устройства и т. д.), вытеснявших тяжелый ручной труд. Значительно расширилась и торговля. Эти изменения привели к ломке старых феодальных крепостнических производственных отношений в европейских странах.

Одновременно происходили и крупные перемены в области идеологии. В ряде стран Европы еще в XVI в. возникло движение против власти Ватикана и высшего католического духовенства. Наступила эпоха реформации в церковном управлении. В Германии, Англии и Швейцарии возникли самостоятельные, независимые от Ватикана церковные организации (лютеранство, кальвинизм, англиканская церковь) и многочисленные религиозные секты. Движение реформизма сопровождалось длительными религиозными войнами и социальными потрясениями.

Эти явления и события привели к крушению господствовавшего в Европе в течение многих веков религиозно-схоластического мировоззрения и к возникновению буржуазного мировоззрения, носившего черты механического материализма. В XVII в. в практику исследований прочно вошел экспериментальный метод, который привел к ряду крупных открытий.

Большие успехи были достигнуты в области механики, математики, астрономии и физики. Г. Галилей (1564—1642) основал механику. Его ученик Э. Торричелли (1608—1647) открыл существование атмосферного давления. Б. Паскаль (1623—1662) продолжил исследования Э. Торричелли. Хр. Гюйгенс (1629—1695) создал волновую теорию света. Крупнейший вклад в механику и астрономию внес И. Ньютон (1643—1727). Он опубликовал в 1687 г. свою знаменитую работу «Математические начала натуральной философии». В конце XVII в. Г. В. Лейбниц (1647—1716) и И. Ньютон открыли дифференциальное исчисление. Все эти и другие открытия ознаменовали наступление эпохи первой научной революции.

Быстрому развитию химии способствовало возникновение научных обществ и академий наук. В начале XVII в. в Риме возникла Академия зорких (Accademia dei lincei), просуществовавшая, однако, недолго. В Германии в 1652 г. была основана

Академия естествоиспытателей, получившая название Леопольдина. Эта академия существует и теперь. В 1657 г. во Флоренции начала свою деятельность Академия опыта (Accademia del Cimento). В 1662 г. в Лондоне было основано Королевское общество (Royal Society), т. е. Английская академия наук. Наконец, в 1666 г. возникла Парижская академия наук. Несколько позднее академии наук и многочисленные научные общества были учреждены и в других странах Европы. Многие из них стали выпускать научные журналы.

К XVII в. относится появление крупных философских произведений, оказавших влияние на развитие естествознания. Так, английский философ Фрэнсис Бэкон Веруламский (1561—1626) в своих сочинениях предложил вместо старого, основанного на религиозной схоластике дедуктивного метода исследования индуктивный метод, поставив перед естествоиспытателями задачу опытного исследования. Основным методом научного исследования Ф. Бэкон провозгласил организованный и планируемый эксперимент. Индуктивная философия Ф. Бэкона получила широкое признание в Англии, а затем в других странах.

В XVII в. возродилась античная атомистика. Как и вся наука того времени, она носила механический характер (корпускулярная теория)[1].

Известный основатель аналитической геометрии, философ Рене Декарт (1596—1650) считал, что все тела состоят из многочисленных мелких частиц различной формы и размеров, между которыми содержится «весьма разреженная материя». Форма частиц характерна для различных веществ. Так, вода, по Декарту, состоит из длинных, гладких и скользких частиц, наподобие маленьких угрей. В то же время Р. Декарт полагал, что корпускулы делимы и состоят из единой материи. Корпускулы первоначал алхимиков обладают, по Декарту, различной формой: острые частицы образуют соль, мягкие — серу, тяжелые и круглые — ртуть.

Более близки к античным представлениям корпускулярные идеи П. Гассенди (1592—1655). Пересказывая атомистику Эпикура, он явно стремился примирить Эпикура с религиозными догматами. Однако П. Гассенди признавал существование атомов и пустоты. Группы атомов, образующие соединения, П. Гассенди называл молекулами (от лат. moles — масса, кучка). Корпускулярные представления П. Гассенди были приняты многими естествоиспытателями, но не получили дальнейшего развития.

Упомянем здесь о динамической корпускулярной теории Г. В. Лейбница. Принимая существование первичных частиц материи, называемых монадами[2], Г. Лейбниц считал, что эти

---

[1] От латинского слова corpuscula — частица.

[2] От греческого слова μόνος — единичный.

элементы вещей одухотворены. Монады, по Лейбницу, божественного происхождения, причем само божество является начальной монадой — первоосновой всех вещей. Материя, по Лейбницу, представляет собой форму существования одухотворенных монад, способных к самодвижению. В отличие от монад материя к самодвижению не способна. Монадология Лейбница была воспринята некоторыми немецкими учеными, в том числе известным философом и физиком Х. Вольфом — учителем М. В. Ломоносова.

Все эти корпускулярные теории не оказали непосредственного влияния на развитие химии. Хотя и не отвергали химики существование корпускул, но фактически они не применяли при объяснении структуры тел и химических процессов. В первой половине XVIII в. интерес к корпускулярным представлениям даже снизился.

НОВЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ГОРЕНИИ И ДЫХАНИИ

Несмотря на наступление научной революции, развитие химии в XVII в. шло значительно медленнее по сравнению с физико-математическими науками. В химии еще в полной мере господствовали традиции иатрохимической школы с ее отсталыми представлениями. Большинство химиков, вербовавшихся из среды врачей и аптекарей, видели главную задачу в разработке и совершенствовании рецептур лекарственных средств и игнорировали другие области химии. В таких условиях теоретические вопросы химии разрабатывались вслепую, идеи, высказывавшиеся натурфилософами, воспринимались химиками, но не применялись при объяснении химических явлений. Многие продолжали еще верить в возможность трансмутации металлов и занимались алхимией.

Одной из проблем, возникших в XVII в. в связи с развитием мануфактур, была проблема горения. Новые производства, особенно металлургические, требовали много топлива. Леса в Европе были уже почти вырублены, и во весь рост встала задача поисков новых видов топлива и рационального использования природных ресурсов. С другой стороны, металлурги настоятельно требовали изучения и объяснения процессов восстановления металлов из руд и окисления металлов.

С давних пор считалось, что при обжигании на воздухе металлы умирают, превращаясь в землю или известь (лат. calx), поэтому процесс обжига металлов стал называться кальцинацией. Исходя из общих представлений о горении как о распаде веществ, кальцинацию объясняли как распад металла на известь и некоторые летучие продукты. Роль воздуха при этом игнорировалась, несмотря на то что с давних пор некоторые ученые (например, Леонардо да Винчи) указывали, что без воздуха горение невозможно.

В XVII в. вопрос о механизме процесса горения стал особенно актуальным и привлек внимание многих ученых. Химик и врач Жан Рей (1583—1645) на основании собственных экспериментов дал в 1630 г. более рациональное объяснение кальцинации металлов по сравнению с современниками. В своей книге, посвященной этому объяснению, он писал: «Увеличение веса металла при прокаливании происходит от воздуха, который в сосуде был сгущен, утяжелен и благодаря сильному продолжительному жару печи стал как бы липким; этот воздух смешивается с окалиной и пристает к ее мельчайшим частицам, подобно тому как вода утяжеляет песок, который вы в нее бросаете»[1]. Книга Жан Рея, однако, не была оценена современниками и только спустя 150 лет получила признание.

В 1665 г. английский физик Роберт Гук (1636—1703) в своей книге «Микрография» рассмотрел роль воздуха в процессе горения. Гук пришел к выводу, что в воздухе содержится особое вещество, подобное веществу, содержащемуся в селитре в связанном состоянии. Это вещество растворяет горючие тела при высокой температуре. При этом возникает огонь — результат быстрого движения частиц. Горение в замкнутом пространстве прекращается, как только горящее тело будет насыщено этим растворителем.

Подобные представления были развиты в сочинениях английского химика Дж. Мэйова (1640—1679). В книге «О селитре и воздушном спирте селитры», вышедшей в 1669 г., Дж. Мэйов называет растворитель Гука воздушным спиртом селитры. Он высказал мысль, что это вещество в составе селитры, произведшей переворот в военном деле, и в составе воздуха также произведет переворот в науке. По его мнению, селитра состоит из двух частей: кислого селитряного спирта и щелочного вещества. В воздухе содержится лишь составная часть селитряного спирта — воздушный спирт селитры. Это вещество поддерживает горение и необходимо для дыхания животных.

Дж. Мэйов первым поставил опыты горения и дыхания под колоколом над водой. Если под колоколом горит свеча и одновременно находится живая мышь, то горение скоро прекращается. «Я придерживаюсь такого взгляда, — писал Дж. Мэйов, — что у животных и у растений селитряный воздушный спирт есть главный источник жизни и дыхания»[2].

Казалось бы, что эти новые взгляды должны были привести к полному перевороту в объяснениях явления горения. Однако главным образом из-за недостатка экспериментальных данных и недоверия к новым объяснениям такого переворота не произошло и традиционные представления о горении как о распаде вещества еще около 100 лет после Дж. Мэйова оставались общепринятыми.

---

[1] Цит. по кн.: Фигуровский Н. А. Очерк общей истории химии. От древнейших времен до начала XIX в. М., 1969, с. 201.

[2] Цит. по кн.: Фигуровский Н. А. Указ. соч., с. 203.



Роберт Бойль (1627—1691)

Новые веяния в науке во второй половине XVII в. нашли отражение в научной деятельности и воззрениях английского физика и химика Роберта Бойля (1627—1691).

Р. Бойль был сыном ирландского богача аристократа, графа Корк. Он получил хорошее образование на родине и за границей. С 1646 г. Р. Бойль начал вести экспериментальные исследования в своей домашней лаборатории в Лондоне. В 1654 г. он переехал в Оксфорд и здесь вошел в кружок ученых, называвшийся «Невидимой коллегией». Впоследствии этот кружок стал основой для учреждения Королевского общества. В 1668 г. Р. Бойль переехал в Лондон и стал одним из деятельных членов Королевского общества.

Р. Бойль принадлежал к числу ученых-богачей. Он организовал в Лондоне собственную, прекрасно оборудованную лабораторию, в которой работало несколько ассистентов и мастеров, изготовлявших изобретенные им приборы. В начале своей деятельности Р. Бойль изучал главным образом свойства газов. В 1660 г. он изобрел воздушный насос, с помощью которого произвел ряд исследований. Работал он и с простейшими приборами. Так, с помощью U-образной трубки, запаянной с одного конца и частично заполненной ртутью, он исследовал зависимость между давлением и объемом воздуха и открыл свой известный закон[1].

В 1661 г. вышла книга Р. Бойля «Скептик-химик». Ее содержание посвящено проблеме, какие именно вещества следует считать элементами. Обсуждая этот вопрос, ученый пришел к выводу, что ни стихии Аристотеля, ни три первоначала алхимиков не могут быть признаны в качестве элементов. Только конечные вещественные продукты, получающиеся при разложении сложных тел, могут быть признаны элементами.

«Я понимаю под элементами, — писал Р. Бойль, — в том смысле, как некоторые химики ясно говорят о принципах, определенные, первоначальные и простые, вполне несмешанные тела, которые не составлены друг из друга, но представляют собой те

[1] Эдм Мариотт (1620—1684) с помощью подобного же приспособления вновь открыл тот же закон спустя 17 лет.

составные части, из которых составлены все так называемые смешанные тела и на которые последние в конце концов могут быть разложены»[1].

Такое определение выдвигало перед химиками задачу искать последние, далее уже неразложимые составные части сложных тел. Скептицизм Р. Бойля при анализе господствовавших в его время учений принес богатые плоды.

Однако далеко не во всех отношениях Р. Бойль был новатором. Несомненно зная об опытах Р. Гука и Дж. Мэйова, он объяснил собственные опыты по кальцинации металлов со старых традиционных позиций. Р. Бойль полагал, что увеличение массы металлов при кальцинации связано с проникновением через поры в стекле реторты, в которой производился опыт, тончайшей материи огня, которая, соединяясь с металлом, превращала его в известь. Концепция «огненной материи», проникающей через поры стекла и материализующейся при связывании с металлом, вызвала впоследствии справедливую критику М. В. Ломоносова.

Р. Бойлю принадлежит заслуга одного из основателей аналитической химии. Современники его не уделяли внимания химическому анализу, ограничиваясь обычно пробирным анализом металлов. Р. Бойль ввел в химию термин «анализ» (разложение). Для качественного анализа он предложил несколько реактивов. Серную кислоту он определял по белому осадку при прибавлении извести, соляную кислоту — по осадку, образующемуся при добавке ляписа (нитрата серебра), соли меди — по синему окрашиванию раствора при действии аммиака и т. д. Р. Бойль ввел в употребление некоторые индикаторы — настойки лакмуса, цветов фиалок, васильков и др. Такими настойками он пропитывал пропускную бумагу.

«Химики, — писал он, — до сих пор руководствовались чересчур узкими принципами, не требовавшими особенно широкого умственного кругозора; они видели свою задачу в приготовлении лекарств, в получении и превращении металлов. Я смотрю на химию с совершенно другой точки зрения; я смотрю на нее не как врач, не как алхимик, а как должен смотреть на нее философ. Я начертал здесь план химической философии, который надеюсь выполнить и усовершенствовать своими опытами и наблюдениями»[2]. Р. Бойль предложил новые пути для развития химии. Во многих отношениях они были предварены Ван Гельмонтом, труды которого Р. Бойль тщательно изучал и на которого часто ссылался как на авторитет.

Оценивая деятельность Р. Бойля — сделанные им открытия и, главное, его новые теоретические представления, Ф. Энгельс отметил: «Бойль делает из химии науку»[3].

[1] Цит. по кн.: Boyle R. Der skeptische Chemiker. Ostwalds Klass. exakt. Wissenschaften. № 239. Leipzig, 1929.
[2] Цит. по кн.: Мейер Э. История химии. Спб., 1889, с. 86.
[3] Маркс К. и Энгельс Ф. Соч., т. 20, с. 501.

В связи с обзором деятельности Р. Бойля можно упомянуть об открытии во второй половине XVII в. фосфора. Это открытие произвело огромное впечатление в ученом мире. Светящиеся в темноте вещества были известны с глубокой древности. Тем не менее появление сведений о новых светящихся веществах вызывало в те времена самый широкий интерес.

В 1669 г. гамбургский алхимик Хенниг Бранд, разорившийся на алхимических занятиях, исходя из предположения, что продукты жизнедеятельности организма содержат первичную материю, из которой можно приготовить философский камень, занялся перегонкой человеческой мочи. Прокалив остаток от отгонки жидкости, он получил в реторте светящуюся пыль, которую принял за элементарный огонь. Некоторое время Х. Бранд хранил свое открытие в тайне, но, нуждаясь в деньгах, продал секрет врачу И. Д. Крафту, который немедленно воспользовался приобретением для коммерческих целей. Он предпринял поездку по Европе и при дворах королей и богачей демонстрировал удивительные свойства фосфора за большую плату.

Открытием заинтересовался видный алхимик И. Кункель, которому в результате разговора с Х. Брандом и И. Крафтом удалось расшифровать способ приготовления фосфора. В отличие от И. Крафта И. Кункель широко разрекламировал фосфор и его свойства в печати, не раскрывая секрета его изготовления.

В 1690 г. Р. Бойль также разгадал секрет изготовления фосфора. Он описал свойства фосфора в нескольких статьях, секрет же его получения сообщил лишь Королевскому обществу в закрытом пакете. Только после смерти Р. Бойля секрет получения фосфора был опубликован (1694).

ХИМИКИ — СОВРЕМЕННИКИ Р. БОЙЛЯ

Среди видных химиков — современников Р. Бойля в Англии следует назвать И. Ньютона (1643—1727). Он занимался многими химическими проблемами, связанными, в частности, с конструированием астрономических приборов и управлением монетным двором в Англии. И. Ньютон усовершенствовал пробирный анализ, разработал несколько новых монетных сплавов и рецептур для изготовления зеркал для астрономических инструментов. Увлекался И. Ньютон и алхимией, развив для обоснования возможности трансмутации металлов оригинальную теорию материи.

Современник И. Ньютона, физик Т. Виллис (1621—1675) еще за два года до появления книги Р. Бойля «Химик-скептик» высказывал идею об основных составных частях сложных тел как о веществах, на которые эти тела могут быть разложены. Однако Т. Виллис был далек от понимания элементов в смысле определения Р. Бойля, развив эклектическую теорию первоначал, в которой стихии Аристотеля скомбинированы с первоначалами алхимиков. По Виллису, началами тел являются дух (соответствует ртути), сера, соль, вода и земля.



Николя Лемери (1645—1716)

Независимо от Т. Виллиса подобные эклектические системы первоначал предлагали в этот период и другие ученые, например французские химики Н. Лефевр (1620—1674) и Н. Лемери (1645—1715).

Н. Лемери был врачом и фармацевтом. Будучи владельцем аптеки в Париже, он в 1672 г. объявил публичный курс лекций по химии, который и начал читать для всех желающих в увлекательной форме. Материал этих лекций Н. Лемери обобщил в книге «Курс химии» (1675), которая имела огромный успех. Н. Лемери, будучи гугенотом (протестантом), подвергся религиозным преследованиям. В 1681 г. он был вынужден бежать в Англию, но через три года возвратился на родину и жил в крайней бедности, пока не решился перейти в католичество. В 1699 г. он был избран членом Парижской академии наук.

Задачи химии Н. Лемери определял следующим образом: «Химия есть искусство, учащее, как разделять различные вещества, содержащиеся в смешанных телах. Я понимаю под смешанными телами те, которые образуются в природе, а именно минеральные, растительные и животные вещества»[1]. Эклектическая теория первоначал Лемери такова: основным первоначалом является «универсальный дух», затем идут спирт, масло, соль, вода и земля. Увеличение массы металлов при кальцинации Н. Лемери объяснял в духе своего времени — присоединением «огненной материи». Будучи еще в значительной степени во власти иатрохимических традиций, он целиком отвергал алхимию.

Среди других химиков конца XVII в. назовем В. Гомберга (1652—1715) — члена Парижской академии наук. Теоретические представления его были отсталыми, но ему принадлежит несколько важных экспериментальных исследований. Он впервые получил борную кислоту («седативная», т. е. успокоительная соль Гомберга), исследовал воспламеняемость органических веществ при действии на них смеси азотной и серной кислот. В 1699 г. В. Гомберг изучал процесс нейтрализации кислот щелочами. Он нашел, что унция поташа нейтрализуется 14 унциями

[1] Lémery N. Cours de chimie. Paris, 1713, p. 2.

лучшего уксуса. В. Гомберг разработал рецепты нескольких легкоплавких сплавов, лаков, тушей, симпатических чернил и др.

Конец XVII в. ознаменовался появлением в Европе химиков, в деятельности которых сочетались и традиции старой иатрохимической школы, и новые задачи, выдвигавшиеся для решения вопросов быстро развивающихся мануфактурных производств.

ТЕОРИЯ ФЛОГИСТОНА

Процесс горения и кальцинации металлов в конце XVII в. привлекал к себе особое внимание химиков. Объяснения явлений горения, однако, могли базироваться в то время лишь на сложившихся представлениях о горении как распаде веществ. В свою очередь эти представления вытекали из общепризнанных в то время учений о первоначалах тел — стихиях Аристотеля или трех началах алхимиков. Каждое из этих учений, отдельно взятое, уже не могло удовлетворять ученых, в связи с чем и появились эклектические теории первоначал. Новые представления об элементах, высказанные Р. Бойлем, не получили к началу XVIII в. ни признания, ни дальнейшего развития.

В такой обстановке и возникла теория флогистона. Исходным пунктом для появления этой теории служило стремление уточнить феноменологическую картину горения. Длительные наблюдения указывали, что при кальцинации металлов образуется похожий на золу продукт — известь металлов. Кроме того, те же наблюдения приводили к выводу, что из обжигаемого металла улетают какие-то газообразные продукты, подобно дыму при горении органических тел. Вопрос о том, какова природа этих летучих продуктов, оставался открытым, несмотря на то что еще Ван Гельмонт установил образование при горении угля «лесного газа».

Основателем теории флогистона считают химиков-врачей И. Бехера и его последователя Г. Шталя. И. Г. Бехер (1635—1682) приобрел путем самообразования теоретические и практические познания в области химии и медицины. Затем, окончив университет, он стал врачом и был даже профессором медицины в Майнце и лейб-медиком у тамошнего курфюрста. Будучи крайне неуживчивым, И. Бехер вскоре переехал из Майнца в Мюнхен, а затем — в Вену. В 1678 г. он переехал в Голландию, а позднее — в Англию, где занимался горным делом.

Теоретические воззрения И. Бехера были весьма отсталыми и неясными. Из его сочинений, написанных запутанным языком, не всегда можно понять, о чем идет речь, к тому же изложение их полно противоречий. И. Бехер верил в трансмутацию металлов и в возможность их самозарождения в земных недрах. Для доказательства того, что железо самозарождается в глине, он обжигал смесь глины с маслом и после измельчения полученного продукта отделял с помощью магнита небольшое количество железа.

В 1667 г. появилась книга И. Бехера «Подземная физика», в которой нашли отражение идеи автора о составных первоначалах сложных тел. Первоначалами всех минеральных, растительных и животных тел он считал землю и воду. Но И. Бехер различал три вида земли: «первая земля» плавкая и каменистая, «вторая земля» жирная (terra pinguis) и «третья земля» летучая. Ясно, что земли Бехера представляют не что иное, как модифицированные начала алхимиков. Система первоначал И. Бехера так же эклектична, как и другие системы его современников.

При объяснении явления горения И. Бехер исходил из общепринятого положения, что горение — это процесс разложения горящих тел огнем. Горючесть тел связана с присутствием в их составе «второй земли» (жирной). И. Бехер указывал, что причиной горючести может быть и содержащаяся в телах сера. Обычную серу он считал сложным телом, состоящим из кислоты и «второй земли».

Увеличение массы металлов при кальцинации И. Бехер объяснял в соответствии с традицией — присоединением «огненной материи». Он полагал также, что все кислоты и соли образованы из элементарных земель путем соединения их с водой. Основой всех кислот при этом является некая «первоначальная» кислота (Acidum primigenium). Все эти запутанные воззрения И. Бехера стали неожиданно основой теории, разработанной несколько позднее немецким химиком Э. Шталем.

Георг Эрнест Шталь (1659—1734) был профессором медицины в Галле-Виттенбергском университете и преподавал, в частности, химию. В течение 22-летней преподавательской деятельности Г. Шталь подготовил много учеников, ставших в дальнейшем горячими поклонниками и пропагандистами учения Шталя. В 1717 г. он переехал в Берлин, где стал королевским лейб-медиком, его избрали членом Прусской академии наук. В Берлине была опубликована основная работа Шталя — «Основы догматической и экспериментальной химии» (1723). В качестве элементарных составных частей тел Шталь принимал первоначала алхимиков и утверждал, что элементами тел являются последние, получаемые при разложении тел составные части, далее уже неразложимые. Придерживаясь традиционной



Георг Эрнест Шталь (1659—1734)

точки зрения на горение как разложение тел, Г. Шталь еще в ранней работе («Зимотехния», 1697) говорил об особой роли в процессах кальцинации металлов и вообще горючих тел некой составной части, которая и делает тела способными гореть. На этом основании он считал серу сложным веществом, состоящим из серной кислоты и «горючего начала», и даже приводил в доказательство этого возможность «синтеза» серы из серной кислоты. Конечно, и металлы причислялись Г. Шталем к сложным веществам.

Для обозначения «принципа горючести», содержащегося во всех горючих телах, Г. Шталь ввел название «флогистон»[1]. В 1703 г. он переиздал книгу И. Бехера «Подземная физика», снабдив ее предисловием, в котором высоко оценил заслуги ее автора в создании теории горения, заметив, что он сам высказывает по этому вопросу то, что принадлежит не ему, а И. Бехеру. Однако в отличие от него Г. Шталь принимал в качестве принципа горючести не «жирную землю», а некую тонкую газообразную материю, невесомое и неуловимое вещество — флогистон. При этом он особо оговаривал, что флогистон — это вовсе не «огонь» Аристотеля. При выделении из горючих тел в процессе горения флогистон создает вихреобразные движения, соединяясь с воздухом. Это и есть огонь. Выделившийся флогистон рассеивается в воздухе так, что его уже невозможно отделить от последнего. Только растения способны извлекать флогистон из воздуха. Через растения флогистон попадает и в животные организмы.

Наиболее чистый флогистон содержится в саже и других веществах, сгорающих без остатка. В этих веществах флогистон принимает «вещественную форму». Но вообще «вещественный» флогистон всегда находится в сочетании с другими веществами и поэтому не может быть сам по себе изучен. Присутствием флогистона в различных веществах Г. Шталь объяснял их цвет, запах и другие свойства.

Объяснение Г. Шталем явлений окисления и восстановления металлов — это «кислородная теория», поставленная на голову. Действительно, выражая, например, процесс кальцинации металлов уравнением, имеем:

металл — флогистон = металлическая известь (оксид).

То же уравнение согласно кислородной теории:

металл + кислород = оксид металла (известь флогистиков).

Таким образом, флогистон можно рассматривать как «отрицательный» кислород.

Учение о флогистоне, развитое на основе некоторых ошибочных положений, так же как и соответствующее этому учению

[1] От греческих слов φλοξ — огонь, φλογιστος — горючий.

представление об элементах, лишено здравого смысла. Самому Г. Шталю флогистон представлялся абстрактным понятием, а не «вещественным» телом.

Однако при всех недостатках и ошибочных концепциях теория флогистона сыграла и положительную роль в развитии химии. Эта теория позволила рассматривать и объяснять совершенно различные явления с единой точки зрения, что способствовало в известной степени прогрессу химии. В то же время весьма простое объяснение с помощью флогистона явлений окисления-восстановления металлов (прокаливанием с углем, содержащим много флогистона) как бы «ослепило» Г. Шталя и его последователей, так что они лишились способности замечать вопиющие противоречия между теорией и экспериментальными фактами.

В конце XVIII в. в развитии химии наблюдался быстрый прогресс. Многие историки относят его исключительно за счет теории флогистона. В действительности же успехи химии этого периода связаны с иными причинами. Быстрое развитие промышленного производства, начавшаяся в Англии промышленная революция, а также социальные процессы во Франции и т. д. потребовали решения многих химико-технических проблем, и прежде всего поисков новых видов сырья, особенно металлических руд, и источников энергии. В свою очередь вновь открытые руды и минералы требовали соответствующей оценки (пригодности) и химико-аналитического исследования. Все это привело к развитию методов химического анализа. С середины XVIII в. в химии начался длительный химико-аналитический период. Его непосредственными результатами было быстрое расширение фактического экспериментального материала, что вскоре и привело к «химической революции» конца XVIII в.

Теория флогистона, в эпоху господства которой в науке происходили эти явления, далеко не сразу была воспринята всеми химиками. В первой половине XVIII в. некоторые ученые выступили против нее. Коллега Г. Шталя по университету в Галле, профессор медицины Ф. Гофман (1660—1742) выступил с возражениями Г. Шталю, указывая, что в металлических известях содержится некая «кислая соль». Природы этой соли он, естественно, не смог уточнить. Ф. Гофман получил известность исследованиями и классификацией минеральных вод, анализом которых в дальнейшем занимались многие видные химики.

Голландский ученый Г. Бургаве (1668—1738) был профессором медицины и химии в Лейденском университете. Он выполнил несколько важных для развития химии исследований. Главная же его заслуга состоит в создании учебника «Элементы химии» (1732). Это обстоятельное двухтомное сочинение служило руководством при изучении химии для нескольких поколений студентов, в частности для первых студентов-медиков Московского университета.

В курсе Г. Бургаве о теории флогистона не упоминается. Автор, однако, подробно рассматривает учение об огне, воздухе, воде и земле не только как о стихиях, но и как о вещественных телах и средствах исследований. Г. Бургаве решительно выступал против алхимических заблуждений и опытным путем доказывал несостоятельность утверждений алхимиков. Так, отвергая возможность фиксации (т. е. затвердевания) ртути при ее многократной перегонке, Г. Бургаве сам пятьсот раз перегонял одну и ту же порцию ртути и, естественно, не обнаружил никакой фиксации. Но в духе своего времени Г. Бургаве считал металлы и серу сложными телами. В сере, по его мнению, содержится серная кислота и некоторое вещество, которое он называл «пищей огня». Привес металлов при кальцинации Г. Бургаве объяснял присоединением к металлу соляных и серных частиц из воздуха. Он экспериментально доказывал невозможность объяснения привеса металлов при кальцинации присоединением «огненной материи». Г. Бургаве взвесил большой кусок металла в холодном и в сильно раскаленном состоянии и не обнаружил при этом разницы в массе.

С начала XVIII в. в химии возникли новые представления и о химическом сродстве. Они нашли выражение, в частности, в «Таблице сродства», составленной французским химиком Э. Ф. Жоффруа (1672—1731). В основу таблицы были положены результаты, полученные самим автором, о вытеснении кислот и оснований из солей при действии более сильных кислот и оснований. Э. Жоффруа не был флогистиком, но его объяснения химических явлений близки к флогистическим.

С течением времени представления о флогистоне несколько видоизменились. Так, один из учеников Г. Шталя, его преемник по кафедре в Галле И. Юнкер (1683—1759) в своих сочинениях подчеркивал «абсолютную легкость» флогистона, говоря об этом в том смысле, будто флогистон обладает «отрицательным весом».

Эпоха возникновения теории флогистона может быть оценена как переходная эпоха в развитии химии. Отвергая некоторые алхимические верования и традиции и пытаясь по-новому объяснить химические явления, флогистики не смогли преодолеть старых традиционных взглядов о горении.

Главной причиной живучести в химии традиционных представлений следует прежде всего считать крайнюю ограниченность фактического экспериментального материала, которым располагала химия в первой половине XVIII в.

ГЛАВА V.

КРИЗИС ТЕОРИИ ФЛОГИСТОНА

ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ РАЗВИТИЯ ХИМИИ ВО ВТОРОЙ ПОЛОВИНЕ XVIII в.

В середине и особенно во второй половине XVIII в. в химии начался процесс быстрого накопления экспериментального материала о составе сложных тел. Основным методом исследований стал метод химического анализа.

В рамках химико-аналитического периода, начиная с 60-х гг. XVIII в., химики заинтересовались изучением газов, выделяющихся при некоторых химических превращениях. С этого времени начался короткий, но исключительно важный в развитии химии этап развития «пневматической химии».

Полученные на основе химико-аналитических исследований и пневматических опытов новые экспериментальные факты оказались в резком противоречии с теорией флогистона. Поэтому она была отвергнута в конце XVIII в. в результате так называемой «химической революции».

Развитие химии в разных странах Европы в эту эпоху происходило неравномерно. В Германии большинство химиков, державшихся флогистических представлений, занимались во второй половине XVIII в. решением различных химико-технических проблем в связи с нуждами мануфактурного производства. В Англии и Швеции виднейшие химики эпохи разрабатывали химико-аналитические и пневматические вопросы. Во Франции конец столетия ознаменовался рядом крупных открытий и исследований, приведших к «химической революции».

В эту эпоху впервые на историко-химической арене выступила Россия в лице М. В. Ломоносова и других химиков, внесших значительный вклад в развитие химии.

В конце XVIII в. в Англии началась промышленная революция, возникшая вначале в текстильной промышленности и распространившаяся на другие отрасли производства. Замена ручного труда машинным производством и другие следствия промышленной революции способствовали созданию новых производств и возникновению новых направлений в химических исследованиях (например, отбелка и крашение тканей и др.), что в дальнейшем отразилось, например, в возникновении органической химии.

Новая идеология быстро развивающегося буржуазного общества также оказала влияние на развитие химии. В этом отношении существенной оказалась деятельность французских философов и естествоиспытателей в период, предшествовавший Французской буржуазной революции (Вольтер, Д. Дидро, энциклопедисты, ученые-биологи и т. д.).

Все эти новые социально-экономические явления, новая идеология буржуазного строя и в связи с этим новые задачи, возникшие перед естествознанием, и химией в частности, ознаменовали в истории химии эпоху подготовки к химической революции, вызвавшую кризис теории флогистона.

ХИМИЯ В РОССИИ В XVIII в. М. В. ЛОМОНОСОВ

В XVIII в. в России начались систематические исследования в области естествознания и математики, сразу же выдвинувшие русскую науку на одно из ведущих мест в Европе.

Еще в первые десятилетия XVIII в. в России не существовало ни научных учреждений, ни видных ученых. Текущие потребности в химикатах и фармацевтических препаратах удовлетворялись небольшими кустарными производствами, в том числе лабораториями Аптекарского приказа и Медицинского ведомства. Многие химикаты ввозились из-за рубежа.

Быстрое развитие в конце XVII в. и в начале XVIII в. металлургической, пороховой, поташной, мыловаренной и других отраслей промышленности настоятельно требовало новых источников сырья. Еще в Петровскую эпоху специальные экспедиции направлялись на Урал и в Сибирь для поисков новых природных ископаемых. Были открыты месторождения золота, железа и цветных металлов, возникли мануфактуры по добыче, обогащению и выплавке руд.

В 1725 г. в Петербурге была основана Академия наук. На первых порах ее членами были большей частью молодые ученые, приглашенные по контрактам из-за границы. Некоторые из них (Л. Эйлер, Д. Бернулли и др.) выполнили уже в первые годы своей деятельности выдающиеся исследования, благодаря чему Петербургская академия скоро приобрела широкую известность и авторитет в научных кругах Европы.

Кафедра химии Академии наук долгое время оставалась вакантной и замещалась временно случайными людьми, академиками нехимической специальности. Начало систематической исследовательской деятельности на этой кафедре относится к 1741 г., когда приступил к работе М. В. Ломоносов.

Михаил Васильевич Ломоносов родился 19 ноября 1711 г. близ г. Холмогоры Архангельской области в семье крестьянина-помора. В детстве ему удалось научиться грамоте и самостоятельно овладеть основами грамматики и арифметики. Стремясь получить систематическое образование, М. В. Ломоносов в 1730 г. отправился в Москву и здесь в течение 5 лет обучался в Славяно-греко-латинской академии. В конце 1735 г. он был направлен для продолжения образования в Петербургскую академию наук. Вскоре (1736) он вместе с двумя товарищами был командирован в Германию для изучения горного дела и металлургии.


Михаил Васильевич Ломоносов (1711—1765)

Прибыв в Марбург, М. В. Ломоносов поступил в университет, где занимался физикой, химией, изучением иностранных языков под руководством и наблюдением известного немецкого физика и философа Христиана Вольфа (1679—1754). Летом 1739 г., по окончании обучения в университете, он переехал в г. Фрейберг, где под руководством известного специалиста И. Ф. Генкеля (1679—1744), последователя теории Бехера о трех землях и флогистонской теории Шталя, занимался химией и металлургией. Неудовлетворенный преподаванием и отношением к себе И. Генкеля, М. В. Ломоносов ушел от него и после нескольких месяцев скитаний по Германии и другим странам вернулся в Петербург в 1741 г.

Положение Академии наук в то время значительно ухудшилось по сравнению с первыми годами ее существования. Тем не менее М. В. Ломоносов, назначенный адъюнктом физического класса, смог успешно начать свои научные исследования. В течение 1741—1745 гг. он произвел ряд анализов солей и руд и написал несколько теоретических диссертаций по химии и физике. В 1745 г. М. В. Ломоносов был избран членом академии и получил кафедру химии. В 1748 г. вступила в строй построенная по его плану Химическая лаборатория — одно из первых исследовательских учреждений России. В этой лаборатории М. В. Ломоносов выполнил несколько экспериментальных исследований по химико-техническим вопросам, в частности разработал множество рецептур для изготовления окрашенных в различные цвета стекол (смальт). Одновременно он занимался и важными теоретическими исследованиями. Умер Ломоносов 4 апреля 1765 г.

М. В. Ломоносов был ученым-энциклопедистом. Его любимой областью всегда была химия, особенно теоретическая, или, как он ее называл, физическая химия. Основой научного мировоззрения М. В. Ломоносова была корпускулярная философия. М. В. Ломоносов не только признавал существование корпускул, но и считал причиной физических и химических явлений непрерывное их движение (кинетическая теория материи). При всем этом он базировался на законе сохранения вещества и движения.

Еще в своих ранних работах М. В. Ломоносов развил собственные корпускулярные представления. Корпускулы, по Ломоносову, состоят из элементов, т. е. атомов. Он различал однородные корпускулы, состоящие из одинаковых атомов, и разнородные корпускулы, состоящие из атомов различной природы. Корпускулам и атомам М. В. Ломоносов приписывал протяженность, тяжесть и шарообразную форму.

Эти корпускулярные представления М. В. Ломоносов применил прежде всего к теории теплоты. В его время в науке безраздельно господствовала старая теория невесомой теплотворной материи. Эта материя связывалась (вступала в соединение) с телами и обладала способностью переливаться из одного тела в другое наподобие жидкости. М. В. Ломоносов решительно отверг концепцию существования теплотворной материи и в противовес ей выдвинул принцип: теплота состоит в движении корпускул собственной материи. В окончательном виде кинетическая теория теплоты была четко сформулирована в диссертации М. В. Ломоносова «Размышление о причине теплоты и холода», написанной им в 1740 г. и опубликованной в 1750 г. В этой классической работе М. В. Ломоносов не только излагает основные положения молекулярно-кинетической теории теплоты, но и делает на ее основе важные выводы. Так, он доказывает теорему о невозможности передачи теплоты от менее нагретого к более нагретому телу и формулирует фундаментальное положение, впоследствии получившее название второго начала термодинамики. Рассуждая далее о пределах интенсивности молекулярного движения, М. В. Ломоносов доказывает существование температуры абсолютного нуля, когда движение корпускул останавливается (температуры абсолютного холода).

Критикуя воззрения Р. Бойля (с. 35) об «огненной материи», М. В. Ломоносов приходит к замечательному выводу: «...почти все его (Бойля) опыты над увеличением веса при действии огня сводятся к тому, что весом обладают либо части пламени, сжигающего тела (имеется в виду пламя горящей серы. — *Н. Ф.*), либо части воздуха, во время обжигания проходящего над прокаливаемым телом»[1].

Новаторские теоретические представления М. В. Ломоносова вызвали нападки на него со стороны последователей теории теплотворной материи. Однако передовые ученые (Л. Эйлер) высоко оценили новизну воззрений, высказанных М. В. Ломоносовым. В тесной связи с корпускулярными представлениями и кинетической теорией теплоты следует поставить и учение М. В. Ломоносова о сохранении вещества и движения. Закон сохранения сформулирован М. В. Ломоносовым в следующих словах: «Все перемены в натуре случающиеся такого суть состояния, что сколько у одного тела отнимется, столько присовокупится к другому; так, ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте... Сей всеобщий естественный закон простирается в самые правила движения, ибо тело, движущее своею силою другое, столько же оные у себя теряет, сколько сообщает другому, которое от него движение получает»[1].

[1] Ломоносов М. В. Полн. собр. соч., т. II. М.—Л., с. 37—39.

Деятельность М. В. Ломоносова протекала в эпоху расцвета теории флогистона. Будучи противником теории невесомых жидкостей (флюидов), к числу которых относился и флогистон, М. В. Ломоносов между тем не мог игнорировать руководящего в то время учения о флогистоне просто потому, что не существовало фактических экспериментальных данных, на основе которых было бы возможно заменить теорию флогистона рациональной теорией горения. Естественно поэтому, что в трудах М. В. Ломоносова встречаются ссылки на теорию флогистона. Но он принимал флогистон не в качестве невесомого флюида или какого-то тонкого газа с отрицательной массой, а как материальное тело. В диссертации «О металлическом блеске» (1745) М. В. Ломоносов высказал мысль, что флогистон — это не что иное, как водород. «При растворении, — писал он, — какого-либо неблагородного металла, особенно железа, в кислотных спиртах из отверстия склянки *вырывается горючий пар, который представляет собой не что иное, как флогистон* (курсив мой. — *Н. Ф.*), выделяющийся от трения растворителя с молекулами металла и увлеченный вырывающимся воздухом с более тонкими частями спирта...»[2]. Впоследствии, через 20 лет после этой диссертации, к тому же самому выводу о природе флогистона пришел Г. Кавендиш (с. 52). Этот вывод Г. Кавендиша произвел сенсацию в ученом мире.

Помимо теоретических диссертаций, М. В. Ломоносову принадлежат и значительные экспериментальные работы. В 1749 г. он исследовал явления растворения металлов в кислотах и солей в воде и установил различие механизма растворения в обоих случаях. Однако Ломоносов был принужден в значительной степени отказаться от экспериментальных исследований для проверки своих теоретических гипотез. Постановка таких исследований не могла быть понята ни его коллегами по академии, ни тем более влиятельными покровителями науки. Он время от времени предпринимал некоторые такого рода исследования; в отчете за 1756 г. он писал: «Между разными химическими опытами, которых журнал на 13 листах, деланы опыты в заплавленных накрепко стеклянных сосудах, чтобы исследовать, прибывает ли вес металлов от чистого жару; оными опытами нашлось, что славного Роберта Боила мнение ложно, ибо без пропущения внешнего воздуха вес сожженного металла остается в одной мере»[3].

[1] Ломоносов М. В. Полн. собр. соч., т. III. М.—Л., с. 383.
[2] Там же, т. I, с. 399.
[3] Там же, т. X, с. 392.

Выполняя исследования в Химической лаборатории, М. В. Ломоносов изобрел и сконструировал несколько приборов, в том числе точило для испытания материалов на твердость, вискозиметр и др. Кроме того, он разработал рецептуры нескольких минеральных красок, ввозившихся в то время в Россию, а также способы получения окрашенных в различные цвета стекол для создания задуманных им мозаичных картин. Впоследствии (1753) М. В. Ломоносов построил фабрику для изготовления стеклянных изделий и окрашенных стекол, из которых было создано несколько мозаичных картин.

В 1752 г. в Химической лаборатории М. В. Ломоносов читал нескольким студентам Академического университета курс физической химии. Сохранился конспект этого курса и отдельные его фрагменты.

Исследования М. В. Ломоносова далеко опередили свое время. Он поставил и решил несколько важнейших проблем, занимавших передовых ученых конца XVIII и начала XIX в. С большим пафосом он изложил основы естественнонаучного мировоззрения и сформулировал задачи химии (в частности, в знаменитом «Слове о пользе химии»).

По инициативе М. В. Ломоносова в 1755 г. был основан Московский университет — старейшее высшее учебное заведение страны, носящее имя своего великого основателя. Роль Московского университета в развитии науки и образовании в России невозможно переоценить. М. В. Ломоносов был первым крупнейшим ученым флогистического периода, в научной деятельности которого отчетливо отразился начавшийся кризис теории флогистона. Таким образом, М. В. Ломоносова следует считать провозвестником приближавшейся «химической революции».

ХИМИЯ В ЗАПАДНОЙ ЕВРОПЕ В СЕРЕДИНЕ XVIII в.

Так же как и в России, в странах Западной Европы в XVIII в. интенсивно вели поиски полезных ископаемых, которые могли бы служить сырьем для промышленной переработки. В связи с этим большое значение приобрели как химико-аналитические исследования, так и химико-технические работы.

Одним из видных химиков середины XVIII в. был А. С. Маргграф (1709—1782), по образованию врач. Он несколько ранее М. В. Ломоносова учился у И. Ф. Генкеля в Фрейберге и стал флогистиком-доктринером. Ему принадлежат, в частности, исследования по разработке методов получения фосфора и фосфорной кислоты. Сжигая фосфор, А. Маргграф получил фосфорную кислоту. Констатировав, что масса кислоты больше массы исходного фосфора, А. Маргграф объяснил этот привес потерей флогистона фосфором. А флогистон, по его мнению, обладал отрицательной массой. А. Маргграф получил соединение фосфора с серой и усовершенствовал способ приготовления фосфора из мочи.

В процессе выполнения химико-технических исследований А. Маргграф установил различие между глиноземом и магнезией, считавшимися в то время разновидностями одного и того же минерала. Он нашел также, что гипс состоит из извести, серной кислоты и воды. Осаждая щелочами из кислых растворов некоторые металлы, А. Маргграф обнаружил, что в некоторых случаях избыток щелочи растворяет образовавшийся осадок. Он получил впервые желтую кровяную соль и цианид калия, разработал способ извлечения сахара из свеклы и других сахаросодержащихся растений севера (1747).

Еще большую известность приобрел благодаря своим исследованиям и литературной деятельности П. Ж. Маке (1718—1784). Сочинения П. Маке «Элементы химии» (два тома 1749—1751) и «Химический словарь» (1766) получили широкую известность. Теоретические воззрения его целиком базировались на теории флогистона. Публикуя статьи по различным химическим и химико-техническим вопросам, П. Маке всюду подчеркивал особое значение теории флогистона и страстно выступал в поддержку этой теории против естествоиспытателей, высказывавших сомнения в ее справедливости.

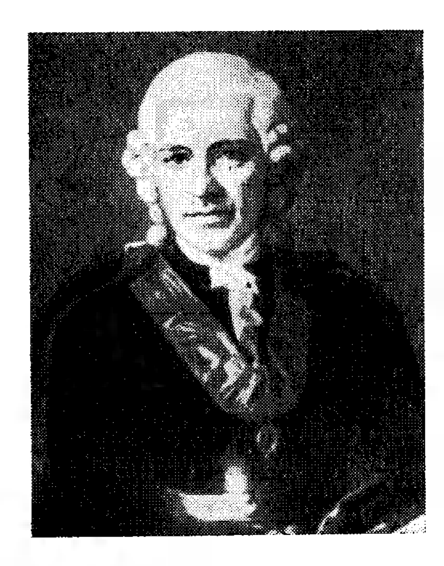
В качестве примера доктринерства Маке-флогистика приведем объяснение химика Гитона де Морво (с. 68) об отрицательной массе флогистона: «Приведем в равновесие на весах под водой два свинцовых шара, приблизительно одного веса, затем к одной чашке весов подвесим кусок пробки, предмет более легкий, чем вода; тогда эта чашка со свинцовым шаром поднимется вверх и будет казаться более легкой, несмотря на то, что вес ее, очевидно, увеличился. Подобное же происходит при горении, только здесь взвешивание происходит в воздухе; металл — соединение металлической извести с флогистоном — кажется легче извести, так как удельный вес флогистона, точно так же как и пробки, легче среды, в которой мы производим взвешивание»[1]. П. Маке считал это объяснение достойным удивления.

Современник П. Маке — Г. Ф. Руэль (1705—1770), фармацевт по образованию, приобрел известность как талантливый преподаватель химии. Публичные лекции его собирали большую аудиторию. В числе слушателей Т. Руэля были П. Маке, А. Лавуазье, Ж. Пруст, Н. Леблан и другие видные химики, а также Д. Дидро, Ж. Руссо. Между тем идейную основу Т. Руэля нельзя считать прогрессивной, так как она целиком базировалась на теории флогистона. Т. Руэль представил Парижской академии наук доклад о существовании кислых и нейтральных солей.

Одним из наиболее видных химиков этого периода был шведский ученый Т. У. Бергман (1735—1784). С 1767 г. он работал профессором химии Упсальского университета и приобрел широ-

[1] Цит. по кн.: Фигуровский Н. А. Очерк общей истории химии до начала XIX в. М., 1969, с. 283.

4 Заказ № 4541



Торберн Улаф Бергман (1735—1784)

кую известность своими химико-аналитическими исследованиями. Т. Бергману принадлежит заслуга разработки методов качественного анализа «мокрым» путем. Он предложил несколько частных реакций и изложил учение о реактивах и систематическом качественном анализе. Предложенные им реакции для определения меди, извести, барита и некоторых кислот сохранили свое значение до сих пор. Т. Бергман разработал метод анализа силикатных минералов, переводя их в раствор сплавлением с поташом в серебряном тигле. Он занимался также анализом минеральных вод и предложил метод определения в них углекислого газа.

Историческое значение получили исследования Т. Бергманом проблемы химического сродства. Причину сродства он видел в силе притяжения между взаимодействующими частицами. Сродство кислот к щелочам он оценивал количеством (эквивалентом) веществ, связывающих друг друга. Т. Бергман опубликовал большие таблицы сродства, наподобие таблиц Жоффруа (с. 42).

Среди других химиков второй половины XVIII в. упомянем А. Ф. Кронштедта (1722—1765), получившего известность также своими химико-аналитическими исследованиями. А. Кронштедт ввел в практику анализа паяльную трубку. В 1751 г. он открыл в кобальтовой земле новый металл — никель.

Из этого весьма беглого обзора становится очевидным, что в середине XVIII в. в химии начался интенсивный процесс накопления экспериментального материала, прежде всего в области изучения состава солей, минералов и руд. Многие химики, кроме того, занимались химико-техническими вопросами, участвовали в организации новых производств и в разработке путей использования новых видов природного сырья.

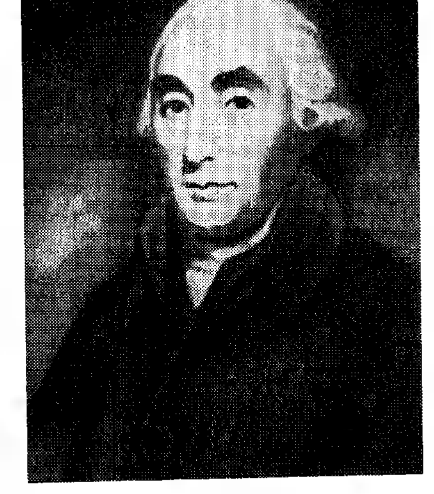
Во второй половине XVIII в. было издано несколько руководств и учебных пособий по химии, научно-популярных изданий, а также монографий по вопросам главным образом химического анализа.

Во второй половине XVIII в. большое значение в развитии химии получило исследование газов, выделяющихся при разложении различных веществ.

До второй половины XVIII в. к изучению природы газов не проявлялось особого интереса. В последние десятилетия положение изменилось и было открыто несколько новых, неизвестных до тех пор газов.

Получение отдельных газов и изучение их свойств стало возможным в результате изобретения пневматической ванны, т. е. прибора для получения и собирания газов. Такая ванна была предложена С. Гейлсом (1667—1761), священником, естествоиспытателем-любителем. Свою пневматическую ванну, в которой генератор газа был отделен от приемника, С. Гейлс применил для сбора газов, выделяющихся при сухой перегонке дерева.

Первым химиком-пневматиком[1] был англичанин Дж. Блэк (1728—1799). Он был врачом, и первые его исследования стояли в связи с медицинскими проблемами. В 1756 г. он стал профессором университета в Глазго, а через 10 лет перешел в Эдинбургский университет. Докторскую работу Дж. Блэк посвятил разработке рецепта препарата, растворяющего камни в мочевом пузыре. Для этой цели в те времена применяли едкие щелочи. Имея в виду смягчить действие щелочи, Дж. Блэк приступил к изучению причины едкости щелочей, объясняемой наличием в них аристотелевского «огня». Осуществив переход от мягкой щелочи к едкой — от карбоната кальция к едкой извести, Дж. Блэк убедился, что при прокаливании известняка к нему не только присоединяется какое-либо вещество («огонь»), но, наоборот, происходит выделение большого количества «воздуха». Этот «воздух», связанный или фиксированный в известняке, Дж. Блэк и назвал «фиксируемым воздухом», поскольку к тому же он легко поглощался едкой известью. Опыты с магнезией вполне подтвердили тот же вывод. Оказалось, что «фиксируемый воздух» выделяется также из известняка и магнезии при действии кислот. Пользуясь весами, Дж. Блэк установил потерю в весе



Джозеф Блэк (1728—1799)

[1] От греческого слова πνεῦμα — газ, дух, дуновение.

извести после выделения газа. Результаты этих исследований Дж. Блэка находились в противоречии с флогистическими воззрениями, и долгое время их отвергали многие ученые. Дж. Блэку принадлежит также открытие скрытой теплоты плавления. Он установил, что смесь воды комнатной температуры и льда не имеет, как можно было ожидать, средней температуры, а сохраняет температуру льда, пока он не растает.

Пневматические исследования Дж. Блэка вскоре были значительно расширены его соотечественниками и химиками других стран. Английский ученый Г. Кавендиш (1731—1810) был самоучкой, но благодаря упорному, систематическому труду он не только усвоил основы науки, но смог получить важные для науки результаты. Г. Кавендиш организовал собственную лабораторию и один, без ассистентов выполнял свои исследования. Он был флогистиком и все свои результаты объяснял с позиций теории флогистона.

Первая из опубликованных Г. Кавендишем работ была посвящена различным видам «искусственного воздуха». Под «искусственным воздухом» Г. Кавендиш понимал «всякий вид воздуха, который содержится в веществах в неупругом (связанном) состоянии и может быть из них выделен», например водород. Г. Кавендиш получил водород действием кислот на металлы и объяснил образование водорода разложением металла, т. е. принял водород в качестве флогистона. За 20 лет до этого М. В. Ломоносов пришел к такому же выводу. Необычайная легкость водорода казалась вполне соответствующей концепции об отрицательной массе флогистона. Изучая свойства «горючего воздуха», Г. Кавендиш обнаружил, что он имеет вес. Взвесив колбу, содержащую кислоту и металл, до и после выделения водорода и определив объем выделившегося газа, ученый нашел его плотность, оказавшуюся равной 0,09. Поэтому ему пришлось отказаться от заключения, что флогистон — это чистый водород, и принять, что водород выделяется при реакции в сочетании с водяным паром. Все же этот вывод был встречен с восторгом химиками-флогистиками, давно стремившимися получить свободный флогистон.

Г. Кавендиш исследовал и другой вид «искусственного воздуха» — «фиксируемый воздух» Дж. Блэка. Его плотность оказалась равной 1,57 (по воздуху). Был исследован также и воздух, образующийся при брожении. Заслугой Г. Кавендиша надо признать определение некоторых физических постоянных, что впервые позволило объективно отличать газы друг от друга.

В 1783 г. Г. Кавендиш опубликовал работу «О новом эвдиометре» — приборе для анализа воздуха[1], с помощью которого было отвергнуто мнение о различии состава воздуха, отобранного в разных местах (на горе, в лесу и т. д.). Состав воздуха всюду оказался одинаковым. Г. Кавендиш — один из участников открытия азота. Еще в 1772 г. он получил этот газ, названный им «флогистированным воздухом». Однако он не опубликовал сообщения об этом и приоритет открытия азота формально принадлежит А. Рутерфорду (1749—1819) — ученику Дж. Блэка, описавшему в диссертации свойства «фиксируемого мефитического воздуха». Но Г. Кавендиш подробно изучил свойства азота, так же как и «огненного воздуха», открытого К. Шееле. Г. Кавендиш изучил также свойства оксидов азота и использовал способность оксида азота (II) при окислении присоединять кислород для анализа воздуха. Все это и было описано в статье «О новом эвдиометре».



Генри Кавендиш (1731—1810)

Желая выяснить причину уменьшения объема воздуха при флогистировании (при горении в нем), он приготовил смесь из горючего (водорода) и «дефлогистированного воздуха» (кислорода) в длинной трубке и с помощью электрической искры поджег смесь. В результате взрыва была получена чистая вода. Г. Кавендиш объяснил этот результат тем, что при флогистировании воздуха (отнятия кислорода) образуется вода. Пытаясь связать «флогистированный воздух» (азот), ученый подверг обогащенный кислородом воздух действию электрических разрядов. Образующиеся при этом оксиды азота поглощались щелочью.

Таким путем Г. Кавендишу удалось окислить весь азот, и только небольшой пузырек воздуха, оставшийся в трубке, не поддавался действию электрических разрядов. Впоследствии, в конце XIX в., было установлено, что этот пузырек воздуха представляет собой аргон.

До конца своих дней Г. Кавендиш остался верным теории флогистона, и, несмотря на то что многие его собственные опыты

[1] От греческого слова «эвдиометр» — определитель добротности воздуха.

противоречили этой теории, он предпочитал пользоваться ею при объяснениях.

Современник Г. Кавендиша — английский ученый-любитель Дж. Пристлей (1733—1804) получил теологическое образование, изучил много языков, был священником одной из сект, в свободное время занимался научными исследованиями. За свое популярное сочинение по истории электричества он был избран членом Королевского общества. Будучи литературным секретарем у богатого аристократа, лорда Шельборна, Дж. Пристлей вместе с ним совершил путешествие в Париж, где познакомился с многими французскими химиками, в том числе и с А. Лавуазье.

Дж. Пристлей занимался философскими проблемами, но одно время целиком переключился на пневматические опыты. Он был деятельным членом одного из научных обществ — Лунного общества любителей науки. С большим сочувствием он относился к французской революции и ее идеям, за что подвергся гонениям и был принужден эмигрировать в Америку, где и провел последние годы жизни.

В области пневматической химии Дж. Пристлею принадлежит прежде всего усовершенствование пневматической ванны С. Гейлса. Он заменил в приемнике газа (ванны) воду ртутью и получил тем самым возможность собирать легкорастворимые в воде газы — аммиак, хлороводород и др.

В 1767 г. Дж. Пристлей изучил селитряный газ — оксид азота (II) и с его помощью, как и Г. Кавендиш, производил анализы воздуха в эвдиометре. Добавляя оксид азота (II) к воздуху и поглощая щелочью образовавшийся оксид азота (IV), Дж. Пристлей обнаружил, что объем взятого для опыта воздуха уменьшается на $^1/_5$ и воздух становится непригодным для горения и дыхания. Дж. Пристлей обнаружил такое же уменьшение объема воздуха при сжигании в нем горючих веществ и кальцинации металлов. При этом в отдельных опытах он обнаружил образование «фиксируемого воздуха» Дж. Блэка, который удалялся растворением в известковой воде. В процессе этих опытов Дж. Пристлей сделал крупное открытие. Он обнаружил, что воздух после сгорания в нем горючих тел, непригодный для дыхания, вновь приобретает свойства обычного воздуха, если

Джозеф Пристлей (1733—1804)

поместить в нем на некоторое время растение (1771). Вскоре после этого открытия Дж. Пристлей, действуя селитряным воздухом на влажные железные опилки, получил оксид азота.

Наиболее крупное открытие было сделано Дж. Пристлеем 1 августа 1774 г. Нагревая оксид ртути в пробирке с помощью зажигательной линзы, он получил газ, в котором свеча горела более ярко, чем в обычном воздухе, а тлеющая лучинка ярко вспыхивала. Смешивая новый газ, названный «дефлогистированным воздухом», с оксидом азота (II) он получил оранжевого цвета газ, обнаружив при этом, что объем смеси уменьшился.

Однако за два года перед этим кислород был открыт шведским химиком К. Шееле и назван «огненным воздухом». Но К. Шееле не мог сразу опубликовать сообщение о своем открытии. В 1775 г. французский химик А. Лавуазье также самостоятельно открыл кислород. В связи с одновременностью этого важного открытия возник спор о приоритете, продолжающийся и в наши дни.

Следует отметить, что представления Дж. Пристлея о кислороде были неопределенными. Будучи флогистиком, он полагал, что воспламенение тлеющей лучинки в новом газе — явление чисто случайное, а также что кислород представляет собой смесь азотной кислоты, земли и флогистона. Только в 1786 г. он, наконец, признал, что кислород — элементарное вещество.

Дж. Пристлею принадлежит и несколько других открытий. Так, действием серной кислоты на поваренную соль он получил газообразный хлороводород, а нагреванием смеси нашатыря с известью — аммиак. Эти газы ему удалось собрать и исследовать в своей пневматической ванне с ртутью. Позднее (1799) он получил сернистый газ, а будучи уже в Америке — оксид углерода (II).

До самой смерти Дж. Пристлей оставался верным теории флогистона и ревностно выступал в ее защиту, несмотря на открытия эпохи химической революции, полностью опровергавшие эту теорию.

Современником Г. Кавендиша и Дж. Пристлея был шведский ученый К. В. Шееле (1742—1786). С ранних лет и до конца жизни он работал в аптеках, постоянно совершенствуя путем самообразования



Карл Вильгельм Шееле (1742—1786)

свои познания в области химии и фармации. Научная деятельность К. Шееле протекала в трудных условиях. Работая у различных владельцев аптек, он мог лишь урывками заниматься научными исследованиями, которые с самого начала приносили богатейшие плоды. Только в самом конце жизни К. Шееле стал владельцем аптеки.

В 28-летнем возрасте К. Шееле познакомился с Т. Бергманом, и между ними установились дружеские взаимоотношения. В 1775 г. К. Шееле был избран членом Стокгольмской академии наук. С одинаковым успехом он работал как в области аналитической и фармацевтической, так и пневматической химии. Свои исследования он опубликовал лишь в 1777 г. в книге «Химический трактат о воздухе и огне», когда многие сделанные им открытия были уже опубликованы другими. Однако приоритет К. Шееле на эти открытия не подлежит сомнению.

В «Трактате» К. Шееле прежде всего описывает опыт «превращения» воды в землю с целью опровергнуть традиционное мнение о возможности такого превращения. При длительном кипячении воды в стеклянном сосуде К. Шееле обнаружил в ней землю в виде хлопьев и пластинок. После тщательного химического анализа стало ясно, что эти хлопья и пластинки состоят из кремневой земли и небольшого количества извести — продуктов растворения стекла сосуда, в котором производили опыт.

Далее в «Трактате» описаны опыты по определению состава воздуха. В 1772 г. К. Шееле открыл кислород («огненный воздух»), получил его различными путями. С помощью различных средств он связывал «огненный воздух», содержащийся в обычном воздухе, и определил, что объем обычного воздуха при этом уменьшается на $^1/_3$—$^1/_5$. Таким образом, К. Шееле показал, что воздух состоит «из упругих флюидов двух родов».

Не менее знаменательны опыты К. Шееле в области аналитической и фармацевтической химии. В 1769 г. он открыл винную кислоту разложением тартрата кальция, полученного из винного камня. Предположив, что многие растительные соки также содержат кислоты, К. Шееле обрабатывал соки известью, а затем действием серной кислоты выделял из полученных продуктов кислоты. В 1784 г. он выделил таким путем лимонную, в 1785 — яблочную и в 1786 — галловую кислоты. Еще ранее (1776) действием азотной кислоты на сахар он получил сахарную кислоту (название было дано Т. Бергманом). В дальнейшем, исследуя эту кислоту, он установил ее идентичность с щавелевой кислотой, полученной из щавеля.

Действуя на оливковое масло оксидом свинца, К. Шееле получил вязкую жидкость сладкого вкуса, получившую в дальнейшем название глицерина. Он пытался превратить глицерин в сахар, но при действии азотной кислоты получил лишь щавелевую кислоту.

Примечательны также ранние работы К. Шееле по получению сложных эфиров. Еще в 1770 г. он получил азотнокислый и солянокислый эфиры, позднее — уксусный и бензойный эфиры. Изучая проблему об окрашивающем начале берлинской лазури, он пришел к выводу, что эта материя состоит из кислоты, дающей с поташом кристаллическую соль (цианид калия). В 1782 г. он получил свободную синильную кислоту. Все эти открытия характеризуют К. Шееле как одного из основоположников органической химии.

К. Шееле установил, что железо, медь и ртуть могут быть окислены в различной степени. Он доказал также, что молибденовый блеск и графит, считавшиеся в то время разновидностью одного и того же минерала, в действительности существенно различаются друг от друга. Исследуя минерал тунгстен (кальциевая соль вольфрамовой кислоты), он нашел, что этот минерал представляет собой сочетание извести с особой кислотой. Тунгстен в честь К. Шееле был назван шеелитом.

Интересное исследование было выполнено К. Шееле также с оксидом марганца. Действием соляной кислоты он получил «дефлогистированную» соляную кислоту (хлор) и установил, что «черная магнезия» не имеет отношения к магнию, а содержит особое металлическое тело, названное впоследствии манганом. В России еще в середине XVIII в. ремесленники-стекольщики называли оксид марганца (IV) манганесом (марганец).

К. Шееле принадлежит заслуга исследования фосфора. Изучая фармацевтический препарат — золу оленьего рога, он нашел в ней особую кислоту, которую и назвал фосфорной. Эта работа была выполнена совместно с И. Ганом (1745—1818). В сотрудничестве с ним К. Шееле разработал способ получения фосфора из костей животных.

Блестящие результаты исследований К. Шееле не соответствовали его теоретическим воззрениям. Он был убежденным флогистиком и постоянно прибегал к флогистическим объяснениям явлений. Однако многочисленные открытия К. Шееле, сделанные им в течение короткого промежутка времени (он умер 44 лет), до сих пор удивляют химиков.

Из приведенного обзора деятельности химиков-пневматиков становится очевидным, каким быстрым был процесс накопления фактического материала в конце XVIII в. в условиях господства теории флогистона. Новые данные, полученные в этот период, вскоре привели к падению теории флогистона и к наступлению эпохи химической революции.

ГЛАВА VI.

ХИМИЧЕСКАЯ РЕВОЛЮЦИЯ

ФРАНЦУЗСКАЯ БУРЖУАЗНАЯ РЕВОЛЮЦИЯ И НАУКА

Переворот в химии, связанный с ниспровержением теории флогистона, по времени совпал с французской буржуазной революцией. Этот факт, конечно, нельзя считать случайным. Химическая революция в значительной степени оказалась следствием социально-экономических перемен и сдвигов в умственной жизни общества. Ф. Энгельс в следующих словах характеризовал эти явления: «Великие люди, которые во Франции просвещали головы для приближающейся революции, сами выступали крайне революционно. Никаких внешних авторитетов какого-бы то ни было рода они не признавали. Религия, понимание природы, общество, государственный строй — все это было подвергнуто самой беспощадной критике; все должно было предстать перед судом разума и либо оправдать свое существование, либо отказаться от него... Все прежние формы общества и государства, все традиционные представления были признаны неразумными и отброшены, как старый хлам; мир до сих пор руководствовался одними предрассудками, и все прошлое достойно лишь сожаления и презрения» [1].

Химическая революция одновременно была и частью глубоких перемен в науке, прежде всего в химии и физике.

Многие французские ученые приняли непосредственное участие в общественно-политической деятельности в эпоху революции (Г. Монж, Л. Карно, Ф. Фуркруа и др.). По их предложениям была проведена полная реформа образования в стране. Университеты дореволюционной Франции безраздельно находились под влиянием католического духовенства, преподавали в них по устаревшей системе. Связей университетов с промышленностью страны не существовало. Парижская академия наук и другие научные учреждения были также фактически оторваны от жизни. В результате предложений ученых Конвентом в 1793 г. была одобрена новая система организации высшей школы. В 1794 г. была учреждена Нормальная школа для обучения искусству преподавания, открыта Политехническая школа для подготовки гражданских инженеров. Возникли и другие специальные учебные заведения. Старый Королевский ботанический сад был преобразован в Музей естественной истории. Была основана Национальная консерватория (хранилище) наук и ремесел. Все эти меры были направлены на приближение науки и образования к запросам жизни и производства.

Эпоха буржуазной революции ознаменовалась расцветом науки во Франции. В конце XVIII в. во Франции выдвинулись

[1] Маркс К. и Энгельс Ф. Соч., т. 20, с. 16—17.

многие талантливые ученые (Ж. Лагранж, Г. Монж, Н. Карно, П. Лаплас) и плеяда выдающихся химиков и биологов. Авторитет французской науки настолько возрос, что открытия и новые научные положения, выдвинутые французскими учеными, поддерживали многие ученые других стран Европы.



Антуан Лоран Лавуазье (1743—1794)

А. Л. ЛАВУАЗЬЕ

В развитии химии в эпоху французской буржуазной революции виднейшая роль принадлежит А. Л. Лавуазье. Выдающаяся научная деятельность этого ученого сочеталась с типичными для крупного буржуа темными финансовыми операциями. Общественно-политические взгляды А. Лавуазье нельзя назвать передовыми и соответствующими его новаторской научной деятельности.

Антуан Лоран Лавуазье родился 26 августа 1743 г. Он получил юридическое образование, но интересовался естественными науками, особенно химией, занимался также и литературой. По окончании университета А. Лавуазье отказался от юридической карьеры и сосредоточил свое внимание на работах в области естествознания. Он совершил несколько минералогических экскурсий, в ходе которых интересовался химическим составом ряда минералов и вод питьевых источников.

В 1764 г. А. Лавуазье принял участие в конкурсе, объявленном Парижской академией, на лучший способ освещения улиц. При разработке новых типов светильников он проявил большую настойчивость и получил золотую медаль. В 1768 г. А. Лавуазье был избран адъюнктом Академии наук и одновременно стал пайщиком откупа по сбору налогов от населения. Получая огромные барыши, пайщики откупа были окружены всеобщей ненавистью народа. В 1771 г. он женился на дочери богатого откупщика — Анне Марии Польз.

В 1775 г. А. Лавуазье был назначен управляющим пороховым и селитряным делом Франции. Он переехал в Арсенал и устроил на собственные средства хорошо оборудованную лабораторию. Здесь в течение 15 лет он вел напряженные экспериментальные исследования и постоянно участвовал в различных ученых комиссиях.

Начавшаяся в 1789 г. революция оторвала А. Лавуазье от

научной работы по химии. В первые годы революции он занимался экономическими проблемами, был членом комиссии по мерам и весам, комиссаром национального казначейства и т. д. К революции он вскоре стал относиться отрицательно.

В 1792 г. из-за связей с роялистами он был освобожден от должности управляющего пороховым делом. В марте 1792 г. декретом Национального собрания был ликвидирован откуп. В августе 1793 г. была закрыта Академия наук, а в октябре того же года Конвент принял решение об аресте бывших откупщиков. После следствия 28 бывших откупщиков, в том числе и А. Лавуазье, были приговорены революционным трибуналом к казни. 8 мая 1794 г. Лавуазье был гильотинирован.

Некоторые ученые (Дж. Пристлей, Ш. Благден, Дж. Уатт и др.) оспаривали приоритет ряда его крупных открытий. Следует, однако, отметить, что продолжающаяся и поныне дискуссия вокруг имени Лавуазье носит буржуазно-националистическую окраску.

КИСЛОРОДНАЯ ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ

Одной из первых публикаций А. Лавуазье был мемуар «О природе воды» (1769). Работа была посвящена вопросу о возможности превращения воды в землю. В течение 101 дня А. Лавуазье нагревал воду в стеклянном сосуде «пеликан» и обнаружил (как и К. Шееле) образование в воде листочков сероватой земли. В отличие от К. Шееле А. Лавуазье не производил химического анализа этой земли, но путем взвешивания сосуда и высушенных листочков установил, что они получаются в результате растворения стекла.

Решив таким образом вопрос, занимающий в то время ученых, А. Лавуазье наметил исследование «О природе воздуха». Изучив и проанализировав данные о поглощении воздуха в различных химических процессах, он составил обширный план исследования: «Операции, посредством которых, — писал он, — можно добиться связывания воздуха, суть: рост растений, дыхание животных, при некоторых обстоятельствах — обжиг, наконец, некоторые (другие) химические реакции. Я признал, что должен начать с этих экспериментов» [1].

Во второй половине 1772 г. А. Лавуазье уже был занят опытами сжигания различных веществ, прежде всего фосфора. Он установил, что для полного сжигания фосфора потребно большое количество воздуха. Объяснение этого факта, данное им, было еще флогистическим. Однако вскоре он представил Академии наук мемуар, в котором писал: «...я открыл, что сера при горении вовсе не теряет в весе, а, напротив, увеличивается, т. е. из 1 фунта серы можно получить значительно больше, чем 1 фунт купоросной кислоты... то же самое можно сказать о фосфоре;

[1] Цит. по кн.: Дорфман Я. Г. Лавуазье. М., 1948, с. 95.

это увеличение происходит благодаря громадному количеству воздуха, который связывается при горении»[1]. Далее А. Лавуазье высказывает предположение, что увеличение массы металлов при кальцинации также объясняется поглощением воздуха.

В следующем году А. Лавуазье поставил исследования по кальцинации металлов. Он сообщает также о дальнейших опытах по поглощению воздуха в процессах горения и высказывается (пока еще не в категорической форме) о субстанции, содержащейся в воздухе и связывающейся с горящими веществами в процессе горения. Описывая опыты кальцинации металлов, А. Лавуазье подтвердил факт поглощения при этом воздуха.

Для всестороннего изучения процессов горения и действия на различные вещества высоких температур А. Лавуазье построил большую зажигательную машину с двумя большими линзами, с помощью которой произвел сжигание алмаза. Результаты всех этих исследований стояли в полном противоречии с теорией флогистона. А. Лавуазье приходилось соблюдать крайнюю осторожность в формулировках выводов. Но он продолжал работать по намеченному плану, все более и более убеждаясь в полной необоснованности теории флогистона. В 1774 г. А. Лавуазье начал прямую атаку на эту теорию. Анализируя результаты своих опытов по сжиганию различных веществ, он вскоре пришел к выводу, что воздух — не простое тело, как думали ученые XVIII в., а смесь различных по свойствам газов. Одна из частей смеси поддерживала горение. Опытным путем А. Лавуазье отверг предположение, что это «фиксируемый воздух» Блэка, наоборот, он утверждал, что эта часть «наиболее удобна для дыхания».

В это время (70-е гг.) открытие кислорода «носилось в воздухе» и стало уже неизбежным. Действительно, К. Шееле открыл кислород в 1772, а Дж. Пристлей — в 1774 гг. А. Лавуазье не сразу пришел к открытию кислорода. Изучая кальцинацию металлов с образованием «извести», он полагал, что «наиболее пригодная для дыхания» часть воздуха может быть получена из металлической «извести», т. е. из оксидов любых металлов. Однако его попытки не увенчались успехом, и только в ноябре 1774 г. (после свидания с Дж. Пристлеем) он перешел к опытам с оксидом ртути.

Эти опыты А. Лавуазье выполнил двумя путями. Он прокаливал оксид ртути с углем и получил «фиксируемый воздух» Блэка, а также просто нагревал оксид ртути. Полученный при этом газ представлял, по его мнению, наиболее чистую часть воздуха. А. Лавуазье пришел также к заключению, что «фиксируемый воздух» представляет собой соединение «чистого» воздуха с углем. В своем докладе академии он называл «наиболее чистую

[1] Лавуазье А. Л. Мемуар о природе вещества, соединяющегося с металлами. Л., 1929, с. 30—31.

часть воздуха» также «весьма удобовдыхаемым» или «живительным воздухом».

Важные выводы были сформулированы А. Лавуазье в мемуаре «Опыты над дыханием животных»: 1. При дыхании происходит взаимодействие только с чистой «наиболее пригодной для дыхания» частью атмосферного воздуха. Остальная часть воздуха представляет собой лишь инертную среду, которая не изменяется при дыхании. 2. Свойства испорченного воздуха, остающегося в реторте после прокаливания металлов, ничем не отличаются от свойств воздуха, в котором некоторое время находилось животное.

Начиная с 1777 г. А. Лавуазье выступил открыто против теории флогистона. В одном из мемуаров он писал: «Химики сделали из флогистона смутное начало, которое не определено в точной мере и которое поэтому пригодно для любых объяснений, в которые его хотят ввести. Иногда это начало весомо, иногда оно таковым не является; иногда это свободный огонь, иногда это огонь, соединенный с землистым элементом; иногда оно проходит сквозь поры сосудов, иногда они непроницаемы для него. Он объясняет одновременно и щелочность и нейтральность, прозрачность и непрозрачность, окраску и отсутствие окраски; это настоящий Протей, который меняет свой облик каждое мгновение»[1].

Интересно, что эти слова А. Лавуазье напоминают формулировки М. В. Ломоносова, писавшего в 1744 г. об «огненной материи», которая то входит в поры тел, «...как бы привлекаемая каким-то приворотным зельем, то бурно покидает их, как бы объятая ужасом»[2].

В мемуаре «О горении вообще» (1777) А. Лавуазье дал следующую характеристику явлений горения: «1. При всяком горении происходит выделение «огненной материи», или света. 2. Тела могут гореть только в очень немногих видах воздуха, или, вернее, горение может происходить лишь только в одном виде воздуха, который Пристлей называл безфлогистонным и который я буду называть «чистым» воздухом. Тела, которые мы называем горючими, не только не горят в пустоте, или каком-либо другом воздухе, но там они гаснут так быстро, как если бы их погружали в воду... 3. При всяком горении происходит разрушение, или разложение «чистого» воздуха, а вес сгоревшего тела увеличивается точно на количество поглощенного воздуха. 4. При всяком горении горящее тело превращается в кислоту... так, если под колоколом сжигать серу, то продуктом горения будет серная кислота...»[3].

Основываясь на последнем положении, А. Лавуазье создает теорию кислот, которые образуются при соединении кислотообразующего начала с горючими веществами. Этому кислотообразующему началу в связи с этим он дал название «оксиген» (родящий кислоту, или кислород). Теория кислот А. Лавуазье оказалась, однако, не соответствующей многим известным фактам. Так, соляная кислота образуется без всякого участия кислорода. А. Лавуазье в данном случае принужден был прибегнуть к фантазии для объяснения состава этой кислоты. Он допустил, что в соляной кислоте содержится особое простое тело — мурий, — находящееся в кислоте в окисленном состоянии. Поэтому до недавнего времени соляная кислота называлась у фармацевтов муриевой кислотой.

Противоречил теории кислот Лавуазье и факт образования воды при сжигании водорода. В течение нескольких лет Лавуазье безуспешно пытался обнаружить в воде следы кислоты. При этом он установил даже объемные отношения водорода и кислорода в воде (12 : 22,9, т. е. почти как 1 : 2). Этому результату он, однако, не придал значения. При разложении воды он, действуя на воду железными опилками, получил водород. Эти исследования были завершающими в запланированной серии опытов, поставленных с целью ниспровержения теории флогистона.

Упомянем, что претензии со стороны некоторых ученых на приоритет открытий А. Лавуазье оказались неосновательными. Действительно, открытие кислорода по существу принадлежит именно А. Лавуазье, а не К. Шееле и Дж. Пристлею, остававшихся, по словам Ф. Энгельса, «в плену флогистических категорий» и не понимавших, что именно они открыли. «И если даже, — писал далее Энгельс, — А. Лавуазье и не дал описания кислорода, как он утверждал впоследствии, одновременно с другими и независимо от них, то все же, по существу дела, открыл кислород он, а не те двое, которые только описали его, даже не догадываясь о том, что именно они описывали»[1].

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ КУРС ХИМИИ ЛАВУАЗЬЕ

В процессе разработки основ антифлогистической кислородной теории горения и дыхания у А. Лавуазье не было недостатка в критиках его новых взглядов. В связи с этой критикой ему приходилось ставить новые опыты, высказывать новые обобщения, шаг за шагом доказывать несостоятельность выдвигавшихся возражений. При этом он решал различные вопросы, не имеющие прямого отношения к намеченному плану исследований. Так, ему пришлось опровергать объяснение Г. Кавендиша по вопросу о механизме образования водорода при действии разбавленных кислот на металл. А. Лавуазье указал, что водород в данном случае выделяется не в результате разложения металла, а в результате разложения воды, разбавляющей кислоту (кислотой в то время считали кислотные оксиды).

[1] Цит. по кн.: Дорфман Я. Г. Лавуазье. М., 1948, с. 180.
[2] Ломоносов М. В. Полн. собр. соч., т. II. М.—Л., 1951, с. 41.
[3] «Успехи химии», 1943, т. 12, вып. 5, с. 369.

[1] Маркс К. и Энгельс Ф. Соч., т. 24, с. 20.

К числу вопросов, вызывавших споры при объяснении явлений горения, относился вопрос о природе теплоты. А. Лавуазье была хорошо известна кинетическая теория теплоты, но он не был атомистом и поэтому остался на позициях теплотворной материи в отличие от М. В. Ломоносова. При этом он считал теплород одним из элементарных флюидов, и, таким образом, в этом вопросе его позиция совпадала с позицией ортодоксальных флогистиков.

А. Лавуазье принадлежит заслуга первоисследователя тепловых эффектов реакций. Совместно с П. Лапласом он сконструировал калориметр и в течение 15 лет работал над определением тепловых эффектов, положив тем самым основание термохимии. А. Лавуазье принадлежит также заслуга в установлении особенностей состава органических веществ. На основе анализов он нашел, что органические вещества состоят из углерода, водорода и кислорода. Затем к этим простым телам были добавлены азот и фосфор.

Лавуазье считал одним из важнейших положений химии принцип неуничтожаемости материи. Флогистики, как известно, игнорировали этот принцип, например, при объяснении увеличения массы металлов при кальцинации. Сформулировав этот принцип, А. Лавуазье иллюстрировал его примером образования алкоголя, в результате брожения виноградного сока:

виноградный сок = угольная кислота + алкоголь.

Около 1785 г. у А. Лавуазье возникла мысль систематически изложить открытые им новые факты и объяснения различных явлений с точки зрения кислородной теории в кратком «Элементарном курсе химии». При подготовке этого курса ему пришлось дополнительно исследовать и решить несколько принципиальных вопросов, связанных, в частности, с разработкой учения о началах, или простых веществах, с созданием химической номенклатуры и с формулировкой новых задач химии, возникших на основе кислородной теории.

Во введении к «Элементарному курсу химии» А. Лавуазье писал: «Отсутствие в начальном курсе химии главы о составных и элементарных частях тел неминуемо вызовет удивление, но я позволю себе здесь заметить, что стремление считать все тела природы состоящими лишь из трех или четырех элементов происходит от предрассудка, перешедшего к нам от греческих философов»[1].

Для решения вопроса об элементарных составных частях тел А. Лавуазье не располагал необходимыми фактическими данными и принужден был базироваться в основном на результатах своих собственных исследований. Вероятно, поэтому его взгляды отличаются неопределенностью и непоследовательностью.

[1] «Успехи химии», 1943, т. 12, вып. 5, с. 361.

В «Предварительном рассуждении» к курсу А. Лавуазье говорит о простых телах: «Итак, химия идет к своей цели, к своему совершенству, разделяя, подразделяя и еще подразделяя тела, и мы не знаем, каков будет предел ее успехов. Мы не можем поэтому утверждать, что то, что сегодня признается простым, действительно является простым. Мы можем только сказать, что то или иное вещество является лишь пределом делимости посредством химического анализа и что оно не может быть разделено далее при современном состоянии наших знаний»[1].

Говоря далее об элементах, А. Лавуазье не дает однозначного определения этого понятия: «Итак, я скажу, что если названием элементов обозначить простые или неделимые молекулы, составляющие тела, то, вероятно, мы их не знаем; если же, напротив, мы свяжем с названием элементов, или начал, представление о последнем пределе, достигаемом анализом, то все вещества, которые мы еще не смогли никоим образом разложить, являются для нас элементами»[2].

Это определение по существу совпадает с бойлевским.

Другим вопросом, который возник перед А. Лавуазье при работе над «Элементарным курсом химии», была разработка химической номенклатуры. В алхимическом периоде, когда символика и стремление зашифровать обычные названия веществ были широко распространены, многие вещества получили случайные и часто различные у разных авторов названия. Традиция присваивать вновь открываемым веществам случайные названия сохранилась и в дальнейшем. В таких условиях никакой системы химической номенклатуры не могло быть создано.

В XVIII в. даже химики-флогистики ощущали острую нужду в создании системы химической номенклатуры, поскольку число известных веществ во второй половине столетия быстро увеличивалось. Один из видных химиков-флогистиков Гитон де Морво (с. 68) еще в 1782 г. начал разработку системы химической номенклатуры на основе теории флогистона. А. Лавуазье, занятый той же проблемой, приложил усилия для привлечения на свою сторону де Морво, что ему удалось в 1786 г. Несколько ранее к А. Лавуазье примкнул один из виднейших химиков того времени — К. Л. Бертолле (с. 68), а вслед за ним — А. Фуркруа.

В союзе с этими учеными А. Лавуазье организовал номенклатурную комиссию Парижской академии, которая и приступила к работе в 1786 г. Через год разработанная номенклатура была опубликована. Она базировалась на названиях простых тел, список (и классификация) которых был составлен самим А. Лавуазье. В числе новых названий комиссия утвердила названия для кислорода (оксиген), водорода (гидроген) и азота. Последнее название, отличающееся от международного «нитрогениум», было предложено А. Лавуазье и принято, несмотря на то что

[1] «Успехи химии», 1943, т. 12, вып. 5, с. 342.
[2] Там же, с. 362.

5 Заказ № 4541

члены комиссии считали его неудачным и предлагали названия «нитроген», «селитроген», «алкалиген». Слово «азот»[1], по предложению А. Лавуазье, переводится словом «безжизненный». Такой перевод, однако, неправилен. В действительности, слово «азот», не существующее в греческом языке, взято из алхимического лексикона, где оно обозначало «философскую ртуть».

Названия сложных веществ (кислот, щелочей, солей и др.) были установлены как производные от простых тел. Названия кислот и солей видоизменялись (в окончаниях) в зависимости от степени окисления кислотообразующего элемента (сульфат, сульфит, сульфид и т. д.). Соли азотной кислоты, вопреки названию элемента, были названы нитратами.

В связи с новой номенклатурой в «Элементарном курсе» А. Лавуазье приведены классификационные таблицы кислот, солей и других соединений по степеням окисления кислотообразующих элементов. В приложении к «Химической номенклатуре» приведены предложенные химиками П. А. Аде (1763—1834) и Ж. А. Гассенфратцем (1755—1827) символы простых тел, не получившие, однако, признания.

Что касается самых простых тел, то в «Элементарном курсе» А. Лавуазье привел их список, выделив следующие четыре группы:

1. Простые вещества, представленные во всех трех царствах природы, которые можно рассматривать как элементы тел: свет, теплород, кислород, азот и водород.

2. Простые неметаллические вещества, окисляющиеся и дающие кислоты: сера, фосфор, уголь, радикал муриевой кислоты, радикал плавиковой кислоты, радикал буровой (борной) кислоты.

3. Простые металлические вещества, окисляемые и дающие кислоты: сурьма, серебро, мышьяк, висмут, кобальт, медь, олово, железо, марганец, ртуть, молибден, никель, золото, платина, свинец, вольфрам, цинк.

4. Простые вещества, солеобразующие и землистые: известь, магнезия, барит, глинозем, кремнезем.

В примечании к этой таблице А. Лавуазье отметил, что он не внес в список простых веществ «постоянные» (едкие) щелочи, поскольку эти вещества, по-видимому, сложного состава.

В таблице А. Лавуазье фигурирует 23 простых тела, 3 радикала[2] кислот, 5 земель и 2 невесомых флюида. В таблице име-

[1] Слово «азот» было распространено в древности. В IV в. до н. э. в Сирии существовал большой город Азот, упоминаемый Геродотом. Алхимики с глубокой древности названием «азот» обозначали тайные средства для получения философского камня, и слово это приобрело магическое значение. Существует анаграмма из первых и последних букв (α и ω) трех священных алфавитов древности — азот.

[2] Радикалами (от латинского слова radix — корень), т. е. коренными веществами, А. Лавуазье называл неизвестные «основания» кислот, т. е. неизвестные кислотообразующие элементы или группы элементов.

ются явные несообразности. Помимо внесения невесомых флюидов, в ней фигурируют в качестве простых веществ «земли» и, наконец, металлы отнесены в соответствии с общей теорией кислот к числу кислотообразующих элементов. Эта таблица была первой в истории науки попыткой классификации простых тел.

«Элементарный курс химии» А. Лавуазье с прекрасно выполненными его женой (М. Лавуазье) иллюстрациями появился в 1789 г., почти одновременно с началом французской буржуазной революции. Появление этого курса собственно и ознаменовало химическую революцию, на что указал в курсе сам А. Лавуазье. Правда, еще оставалось немало противников новой химии, таких, как Дж. Пристлей, активно выступавших в защиту теории флогистона. Но число противников быстро уменьшалось. Так, английский ученый-флогистик Р. Кирван (1733—1812) выпустил в 1787 г. книгу «Очерк о флогистоне и конституции кислот». А. Лавуазье и его соратники ответили на выход этой книги следующим образом: книга Р. Кирвана была переведена на французский язык и издана с комментариями к каждой главе, написанными самим А. Лавуазье, К. Бертолле, Г. де Морво, А. Фуркруа и Г. Монжем. В этих комментариях все основные положения Р. Кирвана подверглись уничтожающей критике. В конце концов он принужден был признать ошибочность своих взглядов и примкнул к кислородной теории в 1796 г.

Несмотря, однако, на возражения представителей теории флогистона, принадлежащих к старшему поколению химиков, кислородная теория и построенная на ее основе новая химия одержали крупную победу. И все же нельзя сказать, что «химическая революция» была завершена, как думал сам А. Лавуазье, выходом «Элементарного курса химии». Новые воззрения были развиты и получили достаточно полное завершение последующим поколением химиков лишь после внедрения в химию атомистики.

ГЛАВА VII.

ХИМИЯ НА РУБЕЖЕ XVIII И XIX СТОЛЕТИЙ

А. ЛАВУАЗЬЕ И ЕГО ПОСЛЕДОВАТЕЛИ ВО ФРАНЦИИ

Создание антифлогистической химии благотворно отразилось на развитии как теоретических, так и экспериментальных исследований. На рубеже XVIII и XIX вв. единомышленники и последователи А. Лавуазье во Франции успешно продолжали развивать основные положения кислородной теории горения и дыхания, объясняя с новых позиций различные химические явления и устраняя остатки флогистических воззрений и устаревших традиционных представлений.

5*

Деятельность французских ученых в этот период протекала в условиях войн, упадка экономики страны и континентальной блокады. В стране ощущался острый недостаток в самых необходимых материалах, особенно для военных целей. Поэтому многие ученые наряду с теоретическими исследованиями приняли самое непосредственное участие в решении многих химико-технологических вопросов, связанных с организацией, расширением и совершенствованием производства металлов, селитры, пороха, соды и многих других важнейших материалов.

Среди виднейших соратников А. Лавуазье следует назвать Гитона де Морво (1737—1816). Он был профессором Политехнической школы, а затем ее директором. Исследования Гитона де Морво посвящены в основном химико-аналитическим и химико-технологическим проблемам. Он изучал кристаллизацию металлов из расплавов, плавкость различных земель, способы окраски стекол, растворимость солей в алкоголе, исследовал висмут и платину. До 1786 г. Гитон де Морво был последователем учения о флогистоне.

Признав кислородную теорию А. Лавуазье, Гитон де Морво играл главную роль в создании химической номенклатуры. Он придерживался мнения, что названия простых тел должны отражать главные их свойства, в связи с чем поддержал в номенклатурной комиссии А. Лавуазье, предложившего не вполне удачные названия: «кислород», «водород» и «азот». Последователем кислородной теории был А. Ф. Фуркруа (1755—1811). Он получил медицинское образование, однако посвятил свою деятельность химии и преподавал ее во многих учебных заведениях Парижа. Известен он также как организатор реформы народного образования и новой системы обучения. Будучи еще флогистиком, он выпустил книгу «Элементы естественной истории и химии», в которой изложил как флогистическую, так и кислородную химию. Известность получила его небольшая работа «Химическая философия», переведенная на русский язык. Сочинения А. Фуркруа в дальнейшем способствовали распространению в странах Европы идей кислородной теории.



Клод Луи Бертолле (1748—1822)

Крупнейшим среди единомышленников А. Лавуазье следует считать К. Л. Бертолле (1748—1822). Он учился в Италии, некоторое время был лейб-

медиком герцога Орлеанского. К. Бертолле заинтересовался химией еще в молодости и уже тогда начал исследования в этой области. В 1784 г. К. Бертолле, будучи назначен правительственным инспектором красильных фабрик, внес некоторые усовершенствования в процессы крашения и отделки тканей, в частности предложил способ отбелки хлором. В годы революции К. Бертолле занимался научно-техническими проблемами и содействовал обеспечению страны необходимыми материалами (селитрой, некоторыми металлами и др.).

В 1799 г. К. Бертолле, участвуя в египетском походе Наполеона, заинтересовался составом рассолов содовых озер. На основе данных анализа этих рассолов он развил теорию химического сродства. В первые годы империи Наполеона К. Бертолле отказался от профессуры и поселился в своем имении «Аркей» близ Парижа, где организовал научное общество из избранных ученых. К. Бертолле первым признал кислородную теорию в 1785 г. С этого времени его исследования стали более значительными. Так, он действием электрических искр разложил аммиак и установил, что он состоит из водорода и азота. При этом довольно точно были определены объемные отношения обоих газов в аммиаке. Изучая синильную кислоту, К. Бертолле, вопреки ожиданиям, не обнаружил в ней кислорода. При действии хлора на синильную кислоту он получил соединение, названное им «окисленной синильной кислотой» (хлорциан). Это название было дано на основании муриевой теории Лавуазье. Полагая, что хлор представляет оксид муриевой кислоты, К. Бертолле принял, что этот оксид и вошел в состав соединения. Далее К. Бертолле исследовал сероводород и также не обнаружил в нем кислорода. Он сделал вывод, что существуют кислоты, не содержащие в своем составе кислорода. Однако он настолько был уверен в справедливости муриевой теории, что предпринял анализ хлора (окисленной муриевой кислоты) и нашел в его составе 87% соляной кислоты и 13% кислорода. Действуя хлором на щелочи, К. Бертолле получил две соли — хлорид калия и еще неизвестную, но богатую кислородом соль, оказавшуюся сильным окислителем. Эту соль К. Бертолле предложил в качестве составной части пороха взамен селитры. Во время опытов значительное количество нового пороха внезапно взорвалось в Арсенале, при этом К. Бертолле и А. Лавуазье едва не погибли.

Представителем более молодого поколения французских химиков был Н. Л. Воклен (1763—1829). Он начал с должности аптекарского ученика, а затем стал препаратором у А. Фуркруа и увлекся химией. Впоследствии он был профессором Горной и Политехнической школ и медицинского факультета.

Н. Воклен был выдающимся представителем химико-аналитического направления. По соглашению с известным минералогом Р. Ж. Гаюи (1743—1822) он подробно изучал минералы, которые были характеризованы Р. Гаюи кристаллографически.

Эти исследования привели к крупным открытиям. Так, в красной сибирской свинцовой руде он обнаружил хром (1797). В следующем году в минерале берилле он открыл еще один элемент — глюциний (соли его сладкие на вкус), названный впоследствии бериллием. Н. Воклен произвел анализ квасцов и установил содержание в них калия. В 1813—1814 гг. Н. Воклен опубликовал работу о методах исследования и разделения платиновых металлов, а в 1817 г. подтвердил открытие лития. В области органической химии Н. Воклену принадлежит открытие хинной кислоты (1806), циановой кислоты (1818) и подробное исследование нескольких растительных и животных кислот.

В развитии химической промышленности Франции и других стран большое значение получил способ производства соды, открытый Н. Лебланом (1742—1806), прокаливанием смеси сульфата натрия с углем и мелом. Этот способ был запатентован и осуществлен Н. Лебланом на специально построенном в 1791 г. заводе. В начале XIX в. завод оказался бесперспективным, и Н. Леблан обанкротился.

РАЗВИТИЕ ХИМИИ В СТРАНАХ ЕВРОПЫ

К концу XVIII в. научная деятельность ученых во многих странах Европы значительно оживилась. Так, в Англии успешно развивались исследования химиков-пневматиков Дж. Блэка, Г. Кавендиша, Дж. Пристлея и др. В Швеции вели химико-аналитические эксперименты Т. Бергман и К. Шееле. Подъем исследовательских работ наблюдался также в Германии и России. Основным методом исследований стал химический анализ. Изучая с его помощью состав различных минералов, руд, соков растений и т. д., химики открыли несколько новых элементов и выделили несколько растительных кислот.

В Германии в этот период приобрел известность М. Г. Клапрот (1743—1817). С детских лет он работал в аптеках и в одной из них в Берлине начал свои исследования. В 1809 г. М. Клапрот стал профессором химии только что основанного Берлинского университета (ныне имени А. Гумбольдта).

Первые работы М. Клапрота посвящены фармации. Но уже в 80-х гг. XVIII в. он переключился на изучение минералов. В 1789 г. он открыл в смоляной обманке новую землю, содержащую металл, названный им уранием (уран). В том же году М. Клапрот повторил опыты Н. Воклена по получению глюциния. Позднее он нашел этот металл в сибирском берилле и назвал его бериллием. Далее, при анализе цейлонского гиацинта он выделил и идентифицировал цирконовую землю. В это же время английский химик-любитель Р. В. Грегор открыл в черном песке новую землю, названную им меначином. В 1792 г. М. Клапрот обнаружил ту же землю в венгерском рутиле и назвал содержащийся в ней металл титаном. В отличие от А. Лавуазье, называвшего вновь открываемые элементы по их свойствам (кислород — родящий кислоту, азот — безжизненный и т. д.), М. Клапрот давал элементам названия планет и космических тел или мифологических героев. «Лучше всего подбирать такие названия, которые ничего не говорили бы о свойствах и не давали бы, таким образом, повода для неправильных суждений» [1].

При исследовании в 1797 г. сибирского крокоита М. Клапрот подтвердил наличие в нем хрома, открытого Н. Вокленом. В 1798 г. М. Клапрот произвел опыты, установившие существование нового элемента — теллура в одной из тирольских руд. Наконец, в 1803 г. М. Клапрот независимо от Я. Берцелиуса и В. Гизингера нашел в минерале церите цериевую землю, содержащую металл церий.

До 1792 г. теоретические воззрения М. Клапрота были основаны на теории флогистона. Будучи членом Прусской академии наук, он по просьбе академиков выступил с докладом о кислородной теории А. Лавуазье, подтверждая ее демонстрацией опытов. В результате этого доклада как сам М. Клапрот, так и его слушатели признали справедливость кислородной теории. Вслед за ними эта теория была принята и другими немецкими учеными.

Большинство других химиков Германии в это время занималось химико-аналитическими и химико-технологическими проблемами.

В России в послеломоносовский период представителем химико-аналитического направления был Т. Е. Ловиц (1757—1804). Он учился в Академической гимназии, а затем был аптекарским учеником в Петербургской главной аптеке, где упорно занимался и приобрел обширные познания по химии и фармации. Несколько лет он провел в Германии, слушал лекции в Геттингентском университете, вернувшись в Петербург, продолжал работы в Главной аптеке.

Т. Ловицу принадлежит ряд крупных исследований. В 1785 г., пытаясь получить бесцветные кристаллы винной кислоты, он случайно обнаружил явление адсорбции. Это открытие было широко использовано им для различных технических целей, в частности для очистки спирта, органических веществ, воды и т. д. Большое научное и практическое значение получили работы Т. Ловица по кристаллизации. Он выяснил роль затравки в процессе кристаллообразования, открыл и изучил явление пересыщения растворов и разработал способы выращивания крупных кристаллов. Т. Ловиц предложил метод качественного анализа веществ по рисункам кристаллических налетов на стекле, образующихся после выпаривания капель раствора, которые можно наблюдать с помощью микроскопа.

---

[1] См.: Фигуровский Н. А. Открытие элементов и происхождение их названий. М., 1970, с. 42.

Т. Ловиц произвел много разнообразных анализов минералов и руд. Большие заслуги принадлежат ему в открытии и исследовании стронция, изучении соединений хрома, титана и других металлов. Он ввел в практику известный способ растворения силикатов в растворе едких щелочей при кипячении. Т. Ловиц впервые получил ледяную уксусную кислоту, абсолютный спирт, усовершенствовал методы получения эфиров и т. д.

Все свои исследования ученый вел в лаборатории Главной аптеки в то время, когда в Академической лаборатории, основанной М. В. Ломоносовым (в конце XVIII и начале XIX в.), работал академик Я. Д. Захаров (1775—1836). Он занимался главным образом химико-технологическими вопросами, был пропагандистом кислородной теории А. Лавуазье, а также принимал участие в разработке химической номенклатуры в России.

Большая роль в развитии химии в России принадлежит академику В. М. Севергину (1765—1826), получившему широкую известность главным образом своей научно-литературной деятельностью. Он выпустил много руководств по химическому анализу, химических и минералогических словарей и т. д. К этому же периоду относится и деятельность А. А. Мусина-Пушкина (1760—1805), получившего известность своими открытиями хлороплатинатов щелочных металлов.

Научная деятельность химиков разных стран Европы на рубеже XVIII и XIX столетий свидетельствует об общности их научных интересов. Все они в основном занимались химико-аналитическими и химико-технологическими проблемами. Этот факт прекрасно иллюстрирует значение потребности производства в развитии науки в период быстрого роста производительных сил.

СТЕХИОМЕТРИЯ

Одной из теоретических проблем, с давних пор интересовавших химиков, была проблема химического сродства. В конце XVIII в. вопросом о природе сил сродства занимались многие химики, в том числе Т. Бергман. В 1777 г. вышла книга «Учение о химическом сродстве тел», принадлежащая немецкому ученому К. Ф. Венцелю (1740—1793), медику по образованию, работавшему директором Фрейбергских рудников в Саксонии. Изучая состав солей и явления вытеснения из них кислот и оснований[1] более сильными кислотами и основаниями, К. Венцель установил, что при взаимодействии двух нейтральных солей с двойным обменом всегда получаются нейтральные продукты. Он сделал вывод, что для нейтрализации одного и того же количества кислоты или основания требуются различные количества других кислот или оснований. Зная количество кислоты и основания в

[1] В то время кислотой считали кислотный оксид, а основанием — оксид металла.

солях, оказывается можно рассчитать отношения их масс в двух других солях, получаемых при двойном обмене. Открыв это важное положение, К. Венцель оказался не в состоянии развить его. Он был далек от признания атомистического строения веществ, а в идейном отношении не придерживался прогрессивных взглядов. В своем сочинении «Введение в высшую химию» (1773) он высказывает даже алхимические идеи.

Другой немецкий химик, занимавшийся проблемой отношений кислот и оснований в солях, — И. В. Рихтер (1762—1807), ученик И. Канта, был горным секретарем и пробирером, а затем работал на фарфоровой мануфактуре в Берлине.

И. Рихтер рассматривал химию как раздел прикладной математики и выпустил даже книгу «О применении математики в химии» (1789). В 1792—1794 гг. вышла его основная работа — «Стехиометрия, или искусство измерения химических элементов». Первая часть книги посвящена термометрии и флогиметрии, остальные две части содержат данные по прикладной стехиометрии.

Основываясь на анализах солей, И. Рихтер составил ряды относительных весовых количеств кислот и оснований, составляющих соли, и назвал их рядами нейтрализации. Расчеты состава солей на основе этих рядов он и назвал стехиометрией[1].

И. Рихтер исходил из закона нейтральности, ранее установленного К. Венцелем. В своих рядах он видел закон природы, выражающий силу сродства между кислотами и основаниями (на основе соединительных масс). И. Рихтер пытался составить геометрическую прогрессию численных отношений кислот и оснований в солях для доказательства мнимого закона. Он не признавал атомную теорию, поэтому не мог развить открытой им стехиометрии. Однако его ряды привлекли внимание некоторых химиков. Г. Фишер поместил таблицу (рядов) во введении к немецкому изданию книги К. Бертолле. В дальнейшем сам К. Бертолле включил в другую свою книгу — «Опыт химической статики» (1803) — эту же таблицу. Несмотря на это, идеи, положенные в основу рядов нейтрализации, не получили дальнейшего развития в работах ученых начала XIX в.

ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СРОДСТВА БЕРТОЛЛЕ. ПОЛЕМИКА МЕЖДУ К. БЕРТОЛЛЕ И Ж. ПРУСТОМ О ПОСТОЯНСТВЕ СОСТАВА ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

На рубеже XVIII и XIX вв. возникла еще одна теория сродства К. Л. Бертолле. Он исходил из того, что силы сродства аналогичны ньютоновским силам притяжения. Однако в отличие от взаимодействия космических тел силы химического притяжения проявляются на очень малых расстояниях, причем в условиях иногда неопределенных. В числе таких условий К. Бертолле

[1] «Стехиометрия» — измерение стихий или принципов тел.

называет температуру, давление и особенно плотность взаимодействующих веществ. По мнению К. Бертолле, плотность является функцией двух сил — сцепления и упругости. При преобладании силы сцепления над упругостью вещество переходит в твердое состояние и выделяется, например, в виде осадка. В противоположном случае образуется газ. Жидкое состояние характеризуется равновесием обеих сил. Химическое взаимодействие возможно лишь при непосредственном соприкосновении реагирующих веществ.

Рассматривая явление нейтрализации, К. Бертолле характеризует его, с одной стороны, как проявление сил притяжения, а с другой — как взаимодействие количеств реагирующих веществ. Сродство пропорционально обоим факторам и, следовательно, равно их произведению. Это произведение К. Бертолле обозначил термином «химическая масса».

При вытеснении из солей кислот и оснований более сильными кислотами и основаниями, а также при двойном обмене, согласно К. Бертолле, происходит распределение кислоты между двумя основаниями (и наоборот) в соответствии с силой сродства, т. е. пропорционально химическим массам кислот и оснований. Если при этом не образуется осадок и не выделяется газ, то обе соли в растворе находятся в состоянии равновесия. В этом случае их невозможно отделить друг от друга. Но такое равновесие может быть нарушено, например, при выпаривании, и тогда соли оказываются разделимыми.

На основе этих соображений К. Бертолле высказал мнение, что сама по себе способность кислот и оснований вытеснять из солей соответствующие кислоты и основания не может служить критерием для суждения о силе сродства. Тем самым он опроверг точку зрения Т. Бергмана о природе сил сродства. Придавая особое значение силам сцепления и упругости, К. Бертолле полагал, что в зависимости от них могут изменяться и отношения масс веществ, образующих химические соединения. Совсем не обязательно, чтобы отношения составных частей в соединении было постоянным. Такие постоянные отношения К. Бертолле считал скорее исключением, чем правилом.

С точки зрения этих представлений К. Бертолле рассматривал различные случаи образования соединений переменного состава. Он утверждал, в частности, что оксиды имеют переменный состав. Книга К. Бертолле «Опыт химической статики» (1803), в которой изложены все эти воззрения, получила широкую известность. Учение о переменном составе химических соединений было встречено очень сдержанно. Но никто из ученых не решался высказаться против такого авторитета. Лишь малоизвестный химик Ж. Л. Пруст[1] выступил с критикой учения

[1] *Жозеф Луи Пруст* (1754—1826) — французский химик, получил первые уроки химии в аптеке своего отца. По окончании университета в Париже и нескольких лет практической деятельности он занял в 1791 г. кафедру химии



Жозеф Луи Пруст (1754—1826)

К. Бертолле. Между ними возникла полемика, которая продолжалась несколько лет. В итоге многие химики приняли точку зрения Ж. Пруста и признали его закон постоянства состава химических соединений.

Ж. Пруст был выдающимся представителем химико-аналитического направления. Он разработал сероводородный метод группового осаждения металлов.

Ему принадлежит заслуга открытия первого фундаментального закона химии — закона постоянства состава химических соединений. Он писал: «Соединение есть привилегированный продукт, которому природа дала постоянный состав. Природа даже через посредство людей не производит соединений иначе, как с весами в руках — по мере и весу. От одного полюса к другому соединения имеют тождественный состав. Их внешний вид может различаться, но их свойства никогда не бывают различными. Никакой разницы мы не видим между окисью железа южного полушария и северного; японская киноварь имеет тот же состав, что и испанская киноварь; хлористое серебро совершенно тождественно, происходит ли оно из Перу или из Сибири; во всем свете имеется только один хлористый натрий, одна селитра, одна сернокальциевая соль, одна сернобариевая соль. Анализ подтверждает эти факты на каждом шагу»[1].

Установление закона постоянства состава явилось крупной победой передовой научно-материалистической мысли, которая могла быть подтверждена только на основе высококачественного экспериментального материала.

Быстрый прогресс химии, начавшийся после химической революции, связан прежде всего с развитием химико-аналитических исследований состава солей, минералов и других веществ и с

в Мадридском университете, где в его распоряжении была хорошо оборудованная химическая лаборатория. В 1808 г. при оккупации Мадрида французскими войсками лаборатория Ж. Пруста была разрушена и он оказался вынужденным вернуться во Францию, где в неблагоприятных условиях продолжал некоторые исследования. В 1818 г. Ж. Пруст был избран членом Парижской академии.

[1] Цит. по кн.: Меншуткин Б. Н. Химия и пути ее развития. М.—Л., 1937, с. 147—148.

накоплением экспериментального материала, на основе которого можно было сделать важные теоретические обобщения. Именно в этот период химия и стала экспериментальной наукой.

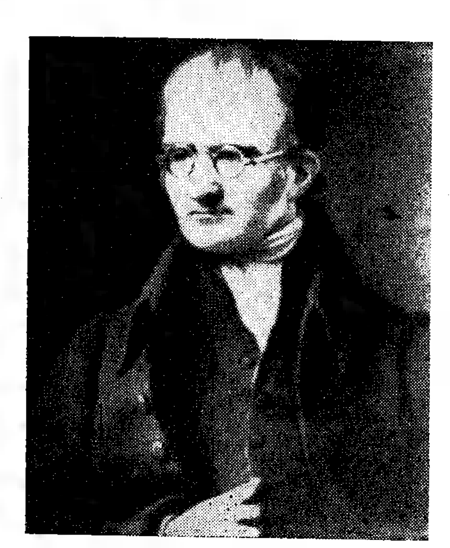
К началу XIX в. химия, освободившаяся от реакционного наследия и отсталых традиций алхимического, иатрохимического и флогистического периодов, вышла на широкую дорогу экспериментального и теоретического развития. Перед нею открылись необъятные перспективы разработки важнейших проблем, выдвигаемых потребностями быстро растущего производства.

ГЛАВА VIII.

ВОЗНИКНОВЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ АТОМИСТИКИ

ДЖОН ДАЛЬТОН И ЕГО АТОМНОЕ УЧЕНИЕ

Во второй половине XVIII в. естествоиспытатели считали атомное строение материи само собой разумеющимся. Однако его рассматривали лишь в качестве натурфилософской теории и не применяли при объяснении химических явлений. Господствовавшее в то время представление об особой роли в составе тел невесомых флюидов (свет, теплота и др.) не содействовало внедрению атомистики в химию. Заслуга в использовании атомного учения для объяснения закономерностей состава веществ принадлежит английскому ученому Джону Дальтону (1766—1844). Он был сыном ткача и систематического образования не получил. С четырнадцатилетнего возраста Дж. Дальтон работал в качестве помощника учителя и в дальнейшем в течение всей жизни занимался преподаванием. В юности он интересовался метеорологией, занимался журналистикой. В 1794 г. Дж. Дальтон вступил в Манчестерское литературное и философское общество, и вся его дальнейшая научная деятельность была связана с этим обществом. Первые исследования Дж. Дальтона посвящены изучению состояния атмосферы. В 1793 г. появилась его книга о метеорологических наблюдениях и опытах. В этой работе Дж. Дальтон выступил против господствовавшей в то время теории растворения водяных паров в атмосфере. Он показал, что водяные пары являются составной частью смеси газов атмосферы и их содержание зависит от температуры. Продолжая свои исследования смесей газов, Дж. Дальтон в самом начале XIX в. воспользовался при объяснении их свойств корпускулярной теорией. Он высказал мысль, что частицы газов отталкиваются друг от друга с одинаковой силой независимо от их природы, и на этой основе высказал, а затем и доказал экспериментально закон парциальных давлений. В частности, он сделал обобщающий вывод: «Все газы объединяют свои усилия, чтобы противодействовать давлению атмосферы или иному давлению, которое может на них действовать» [1].



Джон Дальтон (1766—1844)

Физическую теорию газовой смеси критиковал К. Бертолле и другие ученые, которые поддерживали теорию химического растворения газов атмосферы. Это помогло Дж. Дальтону подтвердить свои идеи. Вместе с У. Генри Дж. Дальтон сформулировал закон растворимости газов в жидкостях: «Если некоторое количество воды, свободной от воздуха, взбалтывается со смесью двух или более газов, то вода поглотит такое же количество каждого газа, как если бы он присутствовал отдельно при той же плотности» [2].

Разработка Дж. Дальтоном теории газовых смесей оказалась логической ступенью в развитии химической атомистики. Он не совершил никакого прыжка в переходе от физической к химической атомистике. Корпускулярные представления привели его к выводу о величине частиц различных газов, или, как он выражался, атомов (1803). После этого он и перешел к изучению различий в величине частиц газов по массе.

Еще при объяснении взаимной диффузии газов Дж. Дальтон разработал модель газовой частицы, или атома. С целью наглядности (для целей преподавания) он изображал атомы газов в виде кубов различной величины и окраски. В центре куба — ядро атома, от которого расходятся лучи, изображающие тепловую атмосферу атома. Плотность ее уменьшается с расстоянием от ядра. На основе такой грубой модели были сделаны важные умозаключения. Так, Дж. Дальтон установил, что число частиц в определенном объеме газа пропорционально массе газа в этом объеме. Отсюда следует, что плотность газа, отнесенная к плотности наиболее легкого газа (водорода) при постоянных условиях, представляет собой относительную массу атомов.

В дальнейшем Дж. Дальтон принял в качестве модели атома сферу, также окруженную тепловой атмосферой (теплородом). Он искал доказательство гипотезы о различии размеров и массы атомов различных газов. В процессе этих поисков он обратил внимание на реакцию образования оксида азота (II) из азота и кислорода. При объяснении этой реакции он рассуждал так:

[1] Дальтон Дж. Сборник работ по атомистике. Л., 1940, с. 55.
[2] Там же, с. 79.

если равные объемы обоих газов дают соединение, то из двух исходных объемов должны получиться два объема оксида азота (II). При этом число частиц нового газа должно быть вдвое меньше числа частиц исходных газов, но масса газа остается той же самой. При этом Дж. Дальтон с самого начала отверг идею о том, что в равных объемах газов содержится равное число частиц (видимо, основывался на результате несовершенного опыта).

При решении этого вопроса (о числе частиц газа в определенном объеме) Дж. Дальтон пользовался различными доступными ему примерами, в частности, он заинтересовался отношениями чисел атомов азота и кислорода в трех известных тогда оксидах азота. Этот пример оказался полезным при установлении относительных масс атомов. В сентябре 1803 г. Дж. Дальтон записал в рабочей тетради рассчитанные им (на основе анализов, выполненных различными авторами) первые атомные массы. Он не пользовался понятием «молекула», а применял вместо него понятие «сложный атом». Таблица первых относительных масс атомов (атомных весов) такова:

Простые атомы (последние атомы)

Водород	1	Аммиак	5	Сернистый газ	22,66
Кислород	5,66	Окись азота	9,66	Серная кислота (SO_3)	28,32
Азот	4	Закись азота (NO_2)	13,66		
Углерод (уголь)	4,5	Азотная кислота	15,32	Угольная кислота	15,8
Вода	6,66	Сера	17	Окись углерода	10,2

Атомы (элементы Дальтона)

Одновременно Дж. Дальтон стал пользоваться обозначениями атомов в виде кружков с различными фигурами внутри. В том же 1803 г. он приступил к более подробному изучению отношений между азотом и кислородом в оксидах азота и пришел к важному открытию, обнаружив, что эти соединения образуются в простых отношениях, а именно для оксида азота (I) — 2:1, оксида азота (II) — 1:1 и азотной кислоты — 1:2. В 1804 г. Дж. Дальтон исследовал подобные же отношения углерода и водорода в маслородном газе (этилене) — 1:1 и в марш-газе (метане) — 1:2. Эти опыты подтвердили вывод о существовании простых отношений между атомами элементов в соединениях и привели Дж. Дальтона к формулировке закона кратных отношений в бинарных соединениях.

НОВАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКОЙ ФИЛОСОФИИ

Дж. Дальтон не придавал особого значения своему открытию закона кратных отношений и введению атомных масс. Сведения об этом появились впервые в печати лишь в 1807 г. в курсе «Система химии» Томаса Томсона (1773—1852) — видного английского химика. Т. Томсон был учеником Дж. Блэка в Эдинбурге и здесь же в дальнейшем читал курс химии. Т. Томсон издавал журнал «Анналы философии» и написал двухтомную «Историю химии». После короткого разговора с Дж. Дальтоном и с его согласия Т. Томсон сообщил в своем курсе «Система химии» о главнейших идеях Дж. Дальтона, отметив, что гипотеза Дж. Дальтона легко объясняет состав простейших соединений. Это содействовало распространению атомной теории.

В 1808 г. вышла в свет и книга Дж. Дальтона «Новая система химической философии»[1]. Было бы естественно ожидать, что это сочинение целиком посвящено атомной теории и ее применению в химии. В действительности же в книге рассматривалось учение о теплоте в связи с исследованиями свойств атмосферы, смеси газов, жидкостей и твердых тел. Лишь в последней главе были изложены основные положения химической атомистики. В одной из своих лекций (1810) Дж. Дальтон объяснил, почему он из различных возможных названий первичных частиц избрал название «атом»: «Я избрал слово атом для обозначения этих первичных частиц, предпочитая его словам частица, молекула или другим уменьшительным названиям потому, что это слово кажется мне значительно более выразительным; оно включает в себя представление о неделимости, чего нет в других обозначениях. Можно, однако, сказать, что я распространяю это слово слишком далеко, когда говорю о сложных атомах, например, я называю частицу угольной кислоты сложным атомом...»[2].

Этим и объясняется, что Дж. Дальтон приводит в своих конституционных формулах атомные массы и структуры ряда простых и сложных тел. Он привел и классификацию сложных атомов по степени их сложности:

1 атом A + 1 атом B = атому C — двойному
1 атом A + 2 атома B = атому D — тройному
2 атома A + 1 атом B = 1 атому E — тройному
1 атом A + 3 атома B = 1 атому F — четверному и т. д.[3]

Отсутствие в распоряжении Дж. Дальтона точных данных о составе двойных соединений заставило его прибегнуть к допу-

[1] Dalton J. A new system of chemical philosophy. Part I. Manchester, 1808.
[2] Дальтон Дж. Сборник работ по атомистике. Л., 1940, с. 93.
[3] A new system of chemical philosophy. Vol. I. P. 213.

щениям на основе «принципа максимальной простоты». В правилах образования химических соединений Дж. Дальтон указывает: «Если возможно получить только одно соединение из двух веществ, можно предположить, что оно будет двойным при отсутствии других данных, свидетельствующих о противном»[1].

На основании этого правила Дж. Дальтон принимал, что вода — это двойное соединение кислорода и водорода (пероксид водорода тогда не был известен). К таким же соединениям он относил и аммиак, который состоит, по его мнению, из одного атома водорода и одного атома азота. Теперь понятно, почему атомные массы для кислорода и азота были определены неправильно.

Во второй части книги «Новая система химической философии» Дж. Дальтон дает определение понятия «элемент». Он отмечал, что огнеупорные щелочи и земли были недавно разложены. Поэтому все земли он объединяет в один класс как оксиды металлов. Обосновывая закон кратных отношений, Дж. Дальтон приводит здесь же отношения азота и кислорода в пяти оксидах азота.

Спустя семнадцать лет после выхода второй части первого тома «Новая система химической философии» Дж. Дальтон выпустил первую часть второго тома. За это время атомная теория получила не только широкое признание, но и развитие. Между тем характер изложения (выпуск посвящен металлам) остался на уровне 1805—1807 гг. Следует отметить, что некоторые критики видели в этой теории повторение давно высказанных идей (И. Рихтером, Бр. Хиггинсом и др.). Один немецкий ученый дал такую характеристику открытия Дж. Дальтона: «Заслуги Дальтона состоят только в том, что он одел доброго Рихтера (которого он знал...) в разорванную, сшитую из атомов мантию, и теперь бедный Рихтер в этом рубище, подобно Уллису, возвратился в свое отечество и никем не был узнан»[2]. Несомненно также, что на Дж. Дальтона как ученого-самоучку некоторые авторитеты химии того времени, в том числе и Г. Дэви, смотрели свысока, пытаясь преуменьшить его заслуги и приписать их другим.

Но были и действительные поводы для скептического отношения ученых к некоторым дальтоновским построениям, особенно к его правилам о формулах соединений. Нельзя также не признать, что борьба Дж. Дальтона за свои идеи в самом начале столетия была недостаточно активной. К тому же он был излишне самоуверен и считал высказанные им идеи непогрешимыми. Историк химии Г. Копп дал следующую характеристику Дж. Дальтона: «Подобно тому как Дальтону рано пришлось самому прокладывать себе дорогу в жизни, так и в науке им были

[1] Dalton J. A new system of chemical philosophy. Part I. Manchester, 1808, p. 214.
[2] Уэвел В. История индуктивных наук, т. III. Спб., 1869, с. 213.

вскоре отысканы самостоятельные пути. Но как у всех самоучек, в нем было меньше развито желание знать, что сделали другие, чем твердая уверенность в правильности найденного им самим»[1].

При всем этом можно утверждать, что именно Дж. Дальтону принадлежит величайшая заслуга основателя атомной теории и одно из центральных мест в истории химии. Основные идеи Дж. Дальтона стали исходным пунктом для всего дальнейшего развития науки.

Замечательная оценка роли Дж. Дальтона в развитии химии была дана Ф. Энгельсом: «Новая эпоха в химии начинается с атомистики (следовательно, не Лавуазье, а Дальтон — отец современной химии)»[2].

ГЛАВА IX.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОТКРЫТИЯ В ХИМИИ В НАЧАЛЕ XIX В.

ОТКРЫТИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРИЧЕСТВА

Начало XIX в. было временем полной перестройки химии на базе кислородной теории и химической атомистики. Это отразилось и на экспериментальных исследованиях. Химико-аналитический метод продолжал оставаться основным, но наряду с ним были разработаны и новые методы исследования. В частности, большое значение в развитии химии получил электрохимический анализ, который возник в результате открытия гальванического электричества.

В 1780 г. итальянский медик Л. Гальвани (1737—1798) случайно обнаружил, что если к препарированной лапке лягушки, подвешенной на металлическом крючке, прикоснуться металлическим предметом, то наблюдается сокращение мускулов лапки. Л. Гальвани пришел к заключению, что такое явление может быть объяснено существованием животного электричества. Соотечественник Л. Гальвани, профессор физики А. Вольта (1745—1827) выступил с критикой взглядов Л. Гальвани. По его мнению, мышцы лягушки сокращаются лишь тогда, когда электрическая цепь состоит из двух разных металлов, находящихся в контакте, поэтому лягушка в опыте Гальвани играла роль лишь чувствительного гальванометра. Истинным же источником электричества следует, по мнению А. Вольта, считать электрическую силу, возникающую при соприкосновении двух различных металлов, или контактное электричество.

[1] Корр Н. Die Entwickelung der Chemie in der neuerer Zeit. München, 1873, S. 287.
[2] Энгельс Ф. Диалектика природы. М., 1955, с. 236.

6 Заказ № 4541

Он ставил опыты с различными парами металлов, определяя знак и величину заряда одних металлов по отношению к другим. В результате он установил ряд напряжений. В это время большое значение получило открытие А. Вольта источника электрического тока — вольтова столба (1799), который состоял из кружков цинка и меди. Между ними помещали полоску шерстяной ткани, пропитанную щелочным раствором (число пар кружков металлов в столбе было различным в зависимости от требовавшегося напряжения тока). Вскоре оказалось, что новый прибор дает широкие возможности для исследования. Уже в 1800 г., когда в Англии стало известно об изобретении А. Вольта, А. Карлейль и У. Никольсон собрали по описанию вольтов столб (из 17 серебряных и 17 цинковых кружков) и установили, что лакмусовая бумажка меняет свой цвет на разных полюсах прибора. Затем они с помощью этого прибора разложили воду.

Со времени опубликования А. Карлейлем и У. Никольсоном результатов этих опытов вольтов столб стал прибором для опытов во всех странах Европы. С его помощью стали осуществлять электролиз растворов солей и других веществ и на основе полученных данных высказывали различные гипотезы и теории о природе гальванического электричества и механизме явлений электролиза.

Большое значение для выяснения механизма электролиза получили опыты латвийского физика Т. Гротгуса (1785—1822), который в 1805 г. высказал мнение, что при действии тока на воду образуются частицы водорода и кислорода, несущие электрические заряды. В зависимости от знака заряда они отталкиваются от одноименно заряженных полюсов и, притягиваясь к противоположно заряженному полюсу, теряют свой заряд и выделяются в виде газов. В качестве иллюстрации Т. Гротгус привел наглядную схему процесса, показывающую, что он прочно стоит на почве химической атомистики. Несколько ранее Т. Гротгуса Я. Берцелиус и У. Гизингер (1766—1852) также пытались объяснить механизм электролиза солей в растворах. В своей статье (1803) они высказали мнение, что при прохождении тока через растворы солей они распадаются на кислоты и основания.

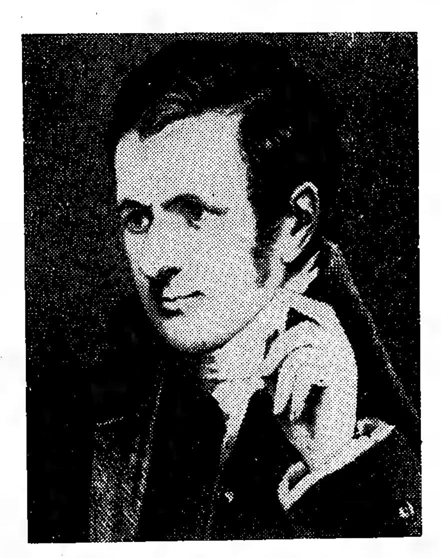
В России с вольтовым столбом в начале XIX в. работал профессор Медико-хирургической академии в Петербурге В. В. Петров (1761—1834). Он осуществил многочисленные опыты по электролизу солей, а в 1802 г. собрал огромную батарею из 4200 медных и цинковых кружков и провел с ней много опытов, открыв при этом вольтову дугу. Профессор Московского университета Ф. Ф. Рейс (1778—1852) предпринял в 1807—1808 гг. опыты по изучению действия гальванического электричества на различные объекты и открыл явление электрофореза. Все эти и другие многочисленные работы с вольтовым столбом ознаменовали важный этап накопления экспериментального материала, послужившего в дальнейшем фактической основой физической химии.

ИССЛЕДОВАНИЯ Г. ДЭВИ

Гемфри Дэви (1788—1829) был одним из наиболее выдающихся исследователей начала XIX в. Он не получил систематического образования. Будучи учеником врача, он с 1797 г. самостоятельно изучал химию по учебнику А. Лавуазье. Далее он работал ассистентом в Пневматическом институте. Здесь Г. Дэви сделал свое первое открытие, установив опьяняющее действие на человека оксида азота (II) — веселящего газа. Это открытие сделало его имя известным во всей Англии. Через год Г. Дэви был приглашен ассистентом и заведующим химической лабораторией в Королевский институт в Лондоне, а еще через год он занял место профессора химии в этом институте.

Блестящие лекции Г. Дэви в Королевском институте привлекали множество слушателей из различных слоев лондонского общества. Одновременно он вел в институте крупные исследования. В 1803 г. его избрали членом Королевского общества, а в 1820 г. он стал президентом этого общества и получил множество других научных отличий.

Электрохимические опыты Г. Дэви были посвящены разложению воды. Он установил, что при этом получается водорода в два раза больше, чем кислорода. Вместе с тем он высказал некоторые обобщения о механизме электролиза. В 1805 г. Г. Дэви начал опыты по разложению едких щелочей. Вначале он безуспешно пытался выделить металлы, содержащиеся в щелочах, электролизом растворов и расплавов. После этого он взял небольшой кусочек высушенного едкого кали, который в течение нескольких секунд подвергся действию влажного воздуха, поместил его на платиновый диск отрицательного полюса батареи и замкнул через этот кусочек ток. Тотчас же он заметил образование шарика металла, похожего на ртуть. Таким способом был впервые получен металлический калий (потассий) и натрий (содий).



Гемфри Дэви (1788—1829)

Это открытие Г. Дэви произвело огромное впечатление на ученых Европы. Оно вызвало естественный интерес к необыч-

ным свойствам щелочных металлов и к поискам путей их получения химическими методами. Продолжая свои исследования, Г. Дэви получил и щелочноземельные металлы, несколько видоизменив условия опыта и применив в качестве катода ртуть так, что при электролизе была получена амальгама этих металлов. Он пытался также разложить борную кислоту с помощью вольтова столба. Но это ему не удалось, и он предпринял попытку выделения свободного бора химическим путем. В конце концов ему удалось получить «элементарный принцип» борацидной (борной) кислоты, и он назвал его борацием. Ж. Гей-Люссак и Л. Тенар, работавшие в том же направлении, также получили этот «принцип» и предложили назвать его бором.

Г. Дэви потратил много сил и времени на выделение свободного аммония, дающего соли, близкие по свойствам к калийным и натриевым. В 1808 г. Я. Берцелиус вместе с М. Понтиным также предприняли попытку получить свободный аммоний. Им удалось выделить только амальгаму аммония, что и было подтверждено затем Г. Дэви. В начале XIX в. считали, что хлор является продуктом окисления муриевой (соляной) кислоты, и называли его окисленной муриевой кислотой. Нагревая металлический калий в парах соляной кислоты, Г. Дэви получил хлорид калия. Тот же результат был получен и при сжигании калия в парах оксимуриевой кислоты (хлора). В то же время (1809) Ж. Гей-Люссак и Л. Тенар, желая отнять кислород из оксимуриевой кислоты, пропускали обезвоженный газ через фарфоровую трубку с раскаленным углем и пришли к выводу, что эта кислота, возможно, является элементарным веществом. Однако решающие опыты в этом направлении были выполнены Г. Дэви. Он получил соляную кислоту из смеси оксимуриевой кислоты и водорода (на свету со взрывом). Он пытался также разложить оксимуриевую кислоту в пламени вольтовой дуги между угольными электродами. На основе результатов этих опытов Г. Дэви пришел к выводу (1810), что оксимуриевая кислота является элементарным веществом. Новый элемент Г. Дэви назвал хлорином (Гей-Люссак сократил это название до хлора) и пытался выделить также свободный фтор. В 1812 г. он высказал мнение, что фторид бора и фторид кремния представляют собой соединения неизвестного элемента, аналогичного хлору и содержащегося также в плавиковой кислоте. Попытки его выделить этот элемент окончились неудачей. Но неизвестный в свободном виде элемент получил название «флюорин».

В 1815 г. Г. Дэви занялся разработкой безопасной лампы для шахтеров. В те времена взрывы в шахтах были причиной гибели многих шахтеров. Он блестяще решил поставленную задачу, сконструировав безопасную лампу, пламя которой было окружено мелкоячеистой металлической сеткой. Г. Дэви — один из основоположников электрохимии. Он автор первой электрохимической теории, согласно которой между химическими свойст-

вами и электрическим состоянием вещества существует прямая связь. Химическое соединение образуется в результате электрической нейтрализации противоположно заряженных исходных продуктов. Химическое сродство также стали объяснять электрическим состоянием реагирующих веществ.

Процесс развития химии в первые десятилетия XIX в. проходил под воздействием потребностей быстро развивавшейся промышленности, в условиях продолжавшейся промышленной революции, выдвинувшей перед наукой новые и важные задачи.

ГЛАВА X.

ДАЛЬНЕЙШЕЕ РАЗВИТИЕ ХИМИЧЕСКОЙ АТОМИСТИКИ

НОВЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОЙ АТОМИСТИКИ В НАЧАЛЕ XIX в.

Брошенное Дж. Дальтоном зерно химической атомистики вскоре дало богатые всходы. Уже во втором десятилетии XIX в. многие ученые стремились к усовершенствованию атомной теории, к устранению в ней противоречий. Одним из крупных научных достижений, получивших большое значение в развитии химической атомистики, явилось открытие Ж. Гей-Люссаком закона постоянства объемных отношений, в которых газы вступают в химическое взаимодействие.

Французский физик и химик Жозеф Луи Гей-Люссак (1778—1850) еще в студенческие годы вел исследования по отбелке холста вместе с сыном К. Бертолле (А. Б. Бертолле) в Аркейском имении. В 1802 г. он стал репетитором в Политехнической школе и некоторое время заменял здесь А. Фуркруа в качестве профессора химии. В 1804 г. он получил известность благодаря полету на воздушном шаре с научными целями[1]. С молодых лет Ж. Гей-Люссак также пользовался покровительством известного



Жозеф Луи Гей-Люссак (1778—1850)

[1] 30 июня 1804 г. в Петербурге был совершен первый в истории полет на воздушном шаре с научными целями. В полете участвовал (вместо заболевшего академика Т. Е. Ловица) академик Я. Д. Захаров. Полет вызвал сенсацию в научных кругах Европы и явился поводом для постройки специального воздушного шара и полета на нем Ж. Гей-Люссака во Франции.

натуралиста-путешественника А. Гумбольдта. В 1805 г. они совершили путешествие по Европе, а затем некоторое время работали вместе. В 1809 г. он стал профессором в Сорбонне. В дальнейшем Ж. Гей-Люссак занимал видные государственные должности, был управляющим пороховым и селитряным делом, директором монетного двора и т. д. В 1805 г. Ж. Гей-Люссак по поручению А. Гумбольдта выполнил анализы проб воздуха, собранных во время путешествия по Южной Америке. В одном из опытов он установил, что воду можно получить из кислорода и водорода в объемном отношении газов 1:2. Заинтересовавшись этим результатом, Ж. Гей-Люссак позднее (1808) доказал, что определенные объемные отношения существуют не только между объемами вступающих в реакцию газов, но и между объемами исходных и конечных продуктов реакций. Он иллюстрировал этот закон многими примерами газовых реакций, в частности исследовал отношения объемов при образовании оксидов азота (1812). Используя основные положения теории Дж. Дальтона, Ж. Гей-Люссак объяснил свои результаты тем, что в равных объемах газов при одинаковых условиях содержатся равные числа атомов. При этом он не делал различия между простыми и сложными атомами.

Дж. Дальтон допускал, что между объемами реагирующих газов существуют простые отношения, но отказался от этой идеи на основании анализов. Он выступил против вывода Ж. Гей-Люссака, приведя, между прочим, странный аргумент: «Ни в одном случае, пожалуй, нет лучшего приближения к математической точности, чем в случае отношения 1 объема кислорода и 2 объемов водорода; но даже и здесь самые точные измерения, которые я когда-либо производил, дали отношение 1,97 водорода к 1 кислорода»[1]. По мнению Дж. Дальтона, из такого отношения нельзя делать определенного вывода.

Видимо, основоположник химической атомистики не смог ни понять, ни оценить своих достаточно точных результатов. Причины этого следует искать в приверженности Дж. Дальтона к произвольным правилам образования соединений. Вода, по его убеждению, имеет состав только такой: HO. Он не мог также согласиться с высказанным Ж. Гей-Люссаком мнением, что образование аммиака должно происходить из 100 объемов азота и 300 объемов водорода. Аммиак может (по Дальтону) получиться только из 100 объемов азота и 100 объемов водорода, причем должно получиться 100 объемов аммиака. Следует, конечно, учесть, что и Ж. Гей-Люссак не смог преодолеть противоречия, вытекающего из отождествления им понятий простого и сложного атома (хотя он и называл их молекулами), и правильно объяснить объемные отношения с позиции атомно-молекулярной теории.

---

[1] Дальтон Дж. Сборник работ по атомистике. Л., 1940, с. 62.

В развитии химической атомистики большое значение получили анализы Л. Тенара, которыми пользовался и Дж. Дальтон. Л. Тенар получил также пероксид водорода, изучал оксиды сурьмы и вместе с Ж. Гей-Люссаком получил пероксид бария. Л. Тенар высказал сомнения относительно произвольных правил Дж. Дальтона об образовании соединений. Но он стоял на позициях атомистики, хотя и пользовался вместо понятия «атом» выражением «пропорциональное число элемента», понимая под этим количество элементарного вещества, образующего соединение первой степени окисления с 100 частями кислорода.



Луи Жак Тенар (1777—1857)

ЭКВИВАЛЕНТЫ ВОЛЛАСТОНА

В истории развития химической атомистики видное место принадлежит Уильяму Гайду Волластону (1766—1828). В 1800 г. он оставил медицинскую практику и начал исследования по химии. Известность получили его работы по платине. В 1808 г. У. Волластон определил содержание основания и кислоты (кислотного оксида) в карбонате и гидрокарбонате калия и установил, что отношение кислоты в этих соединениях 1:2. Такие же отношения были найдены им в сульфате и гидросульфате калия (кратные отношения).

С теорией Дж. Дальтона У. Волластон познакомился по учебнику химии Т. Томсона и был поражен правильностью пропорции кислорода в оксидах металлов разных степеней окисления. Видимо, у него в то время уже складывались представления, близкие к дальтоновским. Но У. Волластон скоро встал в оппозицию к теории Дальтона, противопоставив ей свои построения. В 1814 г. была опубликована статья У. Волластона «Синоптическая шкала химических эквивалентов». Введенное еще Г. Кавендишем понятие «эквивалент» У. Волластон противопоставил дальтоновскому атому, желая, видимо, подчеркнуть, что теория Дальтона не была руководящей в его представлениях.

У. Волластон рассчитал эквиваленты (по существу те же атомные массы) некоторых элементов и соединений. За основу он принял атомную массу кислорода, которой было дано значе-

ние 10. Для элементов он получил следующие эквивалентные массы:

Водород	1,32	Азот	17,54
Кислород	10,00	Хлор	44,1
Углерод	7,54	Медь	40
Сера	20	Цинк	41
Фосфор	17,40	Ртуть	125,5 и т. д.

При пересчете этих чисел относительно водорода (1) получаются величины, большей частью близкие к атомным массам Дальтона. Поэтому казалось, что между атомными массами и эквивалентами нет существенной разницы. Но вскоре эквиваленты стали применять в качестве соединительных масс и, таким образом, их противопоставляли атомным массам. Они казались многим более удобными и точными, так как их рассчитывали без ограничений, введенных правилами Дальтона. В дальнейшем одновременное применение атомных и эквивалентных масс (при произвольном толковании понятия «эквивалент») внесло много путаницы при установлении состава соединений.

У. Волластон, так же как и Дж. Дальтон, был принужден прибегать к различным допущениям при расчетах состава соединений, из которых вычисляли эквиваленты. Так, для кислых и средних солей У. Волластон принимал существование разных эквивалентов, но не видел необходимости приравнивать эквиваленты к атомным массам. В других же случаях он придавал им значения соединительных масс. Некоторые историки расценивают введение эквивалентов Волластона как шаг назад, так как во многих случаях это привело к игнорированию атомных отношений в соединениях.

Дальнейшее развитие химической атомистики протекало в обстановке быстрого накопления экспериментального материала, требовавшего обобщений.

ГИПОТЕЗА АВОГАДРО

Вскоре после появления закона Гей-Люссака были сделаны попытки устранить противоречия этого закона с экспериментальными фактами. Одна из таких попыток принадлежит итальянскому физику А. Авогадро[1].

Статья А. Авогадро с изложением гипотезы об объемных отношениях реагирующих газов появилась в 1811 г. Она начинается с ссылки на закон Гей-Люссака. А. Авогадро был, очевидно, хорошо знаком с теорией Дальтона и в дополнение к этой

[1] *Амедео Авогадро* (1776—1856) был по образованию юристом и имел степень доктора церковного права. С 1800 г. он начал изучать математику и физику и вскоре стал преподавать эти дисциплины. В 1820 г. занял кафедру математической физики в Турине, но был уволен по политическим мотивам. Лишь в 1834 г. он снова вернулся на эту кафедру.

теории ввел малораспространенное в то время понятие «молекула». А. Авогадро различает «интегральные молекулы» (молекулы соединений) и «элементарные молекулы» (атомы элементов). Хотя эти названия не были новыми (их употреблял еще А. Фуркруа), их разграничение и правильное применение позволили устранить важное упущение при трактовке закона Гей-Люссака. На основе этих понятий А. Авогадро высказал положение, получившее впоследствии название закона Авогадро. Он пишет: «Следует таким образом принять, что существуют весьма простые отношения между объемами газообразных веществ и числом молекул, которые их образуют. В связи с этим первой гипотезой, которая представляется единственно приемлемой, будет допущение, что число интегральных молекул любых газов всегда одинаково в равных объемах или пропорционально объемам»[1]. В отличие от формулировки Гей-Люссака у А. Авогадро понятие «атом» заменено понятием «молекула». «Если исходить из этой гипотезы, — продолжает А. Авогадро, — то, очевидно, мы получаем средство очень легко определить... относительное число молекул (т. е. атомов) в соединениях»[2].



Амедео Авогадро (1776—1856)

А. Авогадро констатирует на основании данных Гей-Люссака, что вода образуется при соединении одной молекулы кислорода с двумя молекулами водорода, а аммиак — из одной молекулы азота и трех молекул водорода. Обсуждая теорию Дальтона с этих позиций, А. Авогадро приводит расчеты молекулярных масс многих соединений, принимая в качестве единицы атомную массу водорода, равную 0,5. Затем в своих статьях (1814, 1821) он помещает истинные формулы некоторых газообразных веществ (сероводород, сероуглерод, метан, сернистый газ и др.). В 1821 г. А. Авогадро принял атомную массу водорода за 1 и рассчитал близкие к современным нам величины атомных масс кислорода, азота, хлора, углерода и др.

Гипотеза Авогадро получила известность среди ученых вскоре после ее опубликования. Однако она встретила скептическое

[1] Avogadro A. und Amper. Ostwald's Klassiker exakt. Wissenschaften. Nr. 8, 1889, S. 3.

[2] Там же, S. 4.

отношение главным образом потому, что прототип этой гипотезы — закон Гей-Люссака оказался неточным. Кроме того, сам А. Авогадро не дал никаких экспериментальных подтверждений своей гипотезы.

Через несколько лет после появления первой статьи А. Авогадро об объемных отношениях реагирующих газов в печати появилась (в форме письма к К. Бертолле) статья Андре Мари Ампера (1775—1836), посвященная вопросу о кристаллических формах тел. Ссылаясь на Гей-Люссака, А. Ампер высказал положение о том, что число частиц газа пропорционально его объему. Он также называет частицы (атомы) молекулами, ограничиваясь лишь упоминанием о числе атомов в молекулах и обходя вопрос о приложении своих воззрений. Поэтому едва ли справедливо считать А. Ампера соавтором закона А. Авогадро[1].

И. Я. БЕРЦЕЛИУС И РАЗВИТИЕ ХИМИЧЕСКОЙ АТОМИСТИКИ

Особенно большая роль в развитии химической атомистики принадлежит виднейшему шведскому химику И. Я. Берцелиусу.

Иёнс Якоб Берцелиус (1779—1848) учился на медицинском факультете Упсальского университета. С 1799 г. начал работать в университетской химической лаборатории у И. Афцелиуса (ученик Т. Бергмана). Получив в 1802 г. степень доктора медицины, Я. Берцелиус стал адъюнктом Медико-хирургической академии в Стокгольме и одновременно работал в частной лаборатории, принадлежавшей У. Гизингу[2], и совместно с ним выполнил исследования по электролизу солей в растворах. В этой лаборатории Я. Берцелиус открыл цериевую землю независимо от М. Клапрота. В 1807 г. он стал профессором медицины и фармации, при этом продолжал исследования по химии.

Я. Берцелиус был тесно связан с большинством виднейших химиков своего времени. В 1818 г. К. Бертолле пригласил его в Аркейскую лабораторию, где в это же время работал П. Дюлонг. После 1832 г. Я. Берцелиус занимался научно-литературной деятельностью. Из его лаборатории вышло много выдающихся химиков (И. А. Арфведсон, Н. Г. Сёфстрем, К. Г. Мозандер, Ф. Вёлер, братья Генрих и Густав Розе, Е. Митчерлих, Г. Магнус и др.). Русские химики Г. И. Гесс и Г. В. Струве также работали в лаборатории Я. Берцелиуса. Формирование Я. Берцелиуса как химика-исследователя относится к эпохе утверждения антифлогистической химии А. Лавуазье. Еще в молодости он всецело принял положения кислородной теории. Вера его в непогрешимость теоретических положений А. Лавуазье была настолько слепой, что он не замечал в них серьезных противоречий. Так, он приложил немало усилий, чтобы обнаружить присутствие кислорода в аммиаке и соляной кислоте. Я. Берцелиус полностью воспринял дуалистические воззрения А. Лавуазье об образовании солей из кислот и оснований.



Иёнс Якоб Берцелиус (1779—1848)

Исследования Я. Берцелиуса по химической атомистике начались 1807 г., после того как он познакомился с работами И. Рихтера по стехиометрии. Я. Берцелиус подтвердил общность выводов И. Рихтера, а также Ж. Пруста о том, что при переходе соединения от низшей к высшей степени окисления количество одной из его составных частей увеличивается скачком. На основе этих исследований он в 1810 г. высказал закон кислорода, согласно которому количество кислорода в основании и кислоте, образующих соль, находится в простом отношении.

В процессе этих исследований Я. Берцелиус познакомился с учением Дж. Дальтона (1809) и был поражен тем, что эта теория объясняет и предвидит отношения составных частей соединений, установить которые он пытался в течение многих лет. На основе теории Дальтона он и осуществил реформу химии. Работая над усовершенствованием номенклатуры химических соединений, он ввел много новых названий веществ и различных химических терминов. Химия обязана Я. Берцелиусу разработкой системы символов элементов, введением в практику химических формул и уравнений. В 1814 г. он писал: «Когда мы пытаемся выразить химические пропорции, мы ощущаем необходимость химических символов. Химия, впрочем, всегда пользовалась ими, однако до настоящего времени они приносили весьма небольшую пользу... Химические символы должны быть буквами, чтобы обеспечить максимальную легкость их написания и устранить затруднения при печатании книг»[1].

Я. Берцелиус предложил в качестве химических символов начальные буквы (одну или две) латинских названий элементов, например: S — сера, Si — кремний, Sn — олово, Sb — сурьма, C — углерод, Co — кобальт, Cu — медь, O — кислород, Os — осмий. При изображении формул простейших соединений он

[1] Подробнее см.: Фаерштейн М. Г. История учения о молекуле в химии. М., 1961, с. 47.

[2] *Уильям Гизинг* (1766—1852), в дальнейшем барон Гизингер, был владельцем горных приисков. Ему принадлежат исследования по электролизу многих солей совместно с Я. Берцелиусом.

[1] Berzelius J. Annals of Philosophy. Vol. 3, 1814, p. 51.

пользовался дуалистическим принципом — разделял знаком плюс две части соединения. Так, состав оксидов меди обозначал Cu+O и Cu+2O, а состав серной кислоты S+3O и т. д. В дальнейшем Я. Берцелиус упростил написание формул. Вместо первоначального обозначения сульфата калия (K+O)+(S+3O) он писал $\dot{K}\dddot{S}$. Точки над символами элементов заменяют символ кислорода. Кроме того, Я. Берцелиус перечеркивал знак элемента в случае, если в соединение входят два его атома. Большинство химиков в 30—60-х гг. пользовались этой символикой.

Из всей системы химических символов Берцелиуса значение сохранили лишь символы элементов. В России благодаря учебнику Г. И. Гесса приемы изображения формул, введенные Я. Берцелиусом, получили общее признание и были устранены лишь после выхода в свет учебника «Основы химии» Д. И. Менделеева.

Одним из результатов исследования Я. Берцелиуса в области химической атомистики были его таблицы атомных масс (весов), рассчитанных на основе формул оксидов элементов. Первая таблица была опубликована Я. Берцелиусом в 1814 г. При расчете атомных масс он пытался отбросить предвзятые допущения Дж. Дальтона и У. Волластона, но и сам принужден был прибегать к допущениям. Приняв в качестве всеобщего мерила кислород в составе оксидов и не имея возможности установить точные формулы оксидов металлов, он произвольно принимал вместо MeO и Me_2O формулы с высоким содержанием кислорода — MeO_2 и MeO_3. Поэтому рассчитанные им атомные массы для многих металлов вдвое и даже вчетверо превышали истинные значения. За единицу атомной массы Я. Берцелиус принимал атомную массу кислорода, равную 100. Он полностью игнорировал закон Авогадро и при установлении формул газообразных оксидов иногда пользовался законом Гей-Люссака.

В те времена (начало XIX в.) не существовало критериев для проверки найденных на основе анализа атомных масс, если не считать закона Гей-Люссака.

ЗАКОН ДЮЛОНГА И ПТИ. ПРАВИЛО ИЗОМОРФИЗМА МИТЧЕРЛИХА

В 1819 г. французские ученые П. Дюлонг[1] и А. Пти[2] сформулировали закон, известный под именем этих ученых.

Совместная работа П. Дюлонга и А. Пти была поставлена в

[1] *Пьер Луи Дюлонг* (1785—1838) был врачом. Заинтересовавшись химией, он некоторое время работал у К. Бертолле. Здесь он сделал несколько открытий, в частности получил действием хлора на аммиак хлорид азота. При исследовании этого вещества П. Дюлонг в результате взрыва потерял глаз и два пальца руки. Впоследствии он был профессором физики в Политехнической школе и директором этой школы.

[2] *Алексис Тереза Пти* (1791—1820) получил образование в Политехнической школе в Париже и с 1815 г. работал здесь профессором физики.

связи с интересом к высказанному Д. Дальтоном мнению, что количество теплоты, связанное с первичными частицами всех газообразных тел, должно быть одним и тем же при одинаковых давлениях и температурах. П. Дюлонг и А. Пти экспериментально установили, что это положение не соответствует действительности. Однако при исследовании удельной теплоемкости твердых простых тел они открыли закон: «Произведение атомного веса твердых элементарных тел на удельную теплоемкость (т. е. атомная теплоемкость) есть величина постоянная. Закон был подтвержден для 13 твердых элементарных тел»[1].

Закон Дюлонга и Пти не имел всеобщего значения и оказался неприменимым к сложным атомам. Тем не менее он привлек всеобщее внимание химиков. Я. Берцелиус оценил его как достижение теоретической химии и внес на основе закона соответствующие исправления в свои таблицы атомных масс. Таким образом, закон Дюлонга и Пти оказался важным для разработки химической атомистики.

Почти одновременно с появлением этого закона было сформулировано правило, известное как закон изоморфизма Э. Митчерлиха[2].

Явление изоморфизма кристаллов было известно задолго до Э. Митчерлиха. Но ему принадлежит решающий вклад в учение об изоморфизме. Он высказал идею о существовании связи между кристаллическим строением и числом простых атомов в молекулах (сложных атомах) соединений. Поэтому кристаллы солей сходных металлов должны иметь одинаковую форму. Он констатировал изоморфизм сульфатов свинца, бария и стронция, нашел, что карбонаты кальция, железа, цинка, марганца и магния обладают близкой ромбоэдрической формой и вызывают взаимную кристаллизацию.

Я. Берцелиус на основе явления изоморфизма и закона Дюлонга и Пти пересмотрел формулы оксидов металлов (железа, меди, алюминия, марганца, хрома и др.) и, руководствуясь новыми данными, рассчитал атомные массы металлов для новой таблицы (1826).

ГИПОТЕЗА ПРАУТА

В 1815 и 1816 гг. в журнале «Анналы философии» появились две анонимные статьи, в которых была высказана идея, что атомные массы (веса) простых тел (и соединений) являются крат-

[1] Petit A. et Dulong P. Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur. — Annal. de chimie 10. 1819, p. 395.

[2] *Эйлхард Митчерлих* (1794—1863) в молодости изучал восточные языки и готовился к карьере дипломата. После падения Наполеона он принялся за изучение медицины и естественных наук в Гейдельберге, некоторое время работал у Я. Берцелиуса. Затем стал профессором Берлинского университета. Здесь он в 1819 г. и открыл закон изоморфизма.

ными атомной массе водорода (равной 1) и должны быть целыми числами. Автором этой гипотезы оказался Уильям Праут (1785—1850). Он был врачом и химиком-любителем.

В первой статье У. Праут отметил, что атомные массы ряда элементов делятся на четыре и сделал предположение: не состоят ли все простые тела из атомов водорода и кислорода? Во второй статье он уже определенно пишет о протиле (πρωτη'ὕλη) — первичной материи и высказывает мысль, что протилом следует признать водород.

Гипотеза Праута произвела большое впечатление не только на современников, но и на последующее поколение химиков. Я. Берцелиус, однако, выступил против нее. Он отмечал, что точность анализа еще невелика, поэтому нельзя было утверждать, что отклонения от кратности атомных масс (водороду) лежат вне пределов ошибок опыта.

В течение всего XIX в. химики постоянно возвращались к гипотезе Праута и с большой тщательностью определяли атомные массы с целью установления правильности этих научных предположений. Некоторые ученые признавали существование трех видов первичной материи: водорода, кислорода и азота (истинные элементы А. Лавуазье). Однако в XIX в. справедливость гипотезы Праута доказать не удалось.

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ АТОМИСТИКИ БЕРЦЕЛИУСА

В основе представлений Я. Берцелиуса об атомном строении веществ лежали два положения: дуализм, заимствованный у А. Лавуазье, на основе которого все соединения рассматривались как парные, т. е. состоящие из двух частей (например, кислоты и основания в солях), связанных между собой электрическими силами, и допущение существования особых законов, ограничивающее число возможных комбинаций образования парных соединений.

Я. Берцелиус предпочитал понятие «атом» другим обозначениям (частица, молекула, эквивалент и др.). Он различал, как и Дж. Дальтон, простые и сложные атомы, а учение об атомной структуре называл корпускулярной теорией в духе И. Рихтера. Так же как и Дж. Дальтон, Я. Берцелиус придерживался правил соединения атомов друг с другом:

1. Атомы одного элемента могут соединяться с одним, двумя, тремя и т. д. атомами других элементов.
2. Два атома одного элемента могут соединяться с тремя, пятью или семью атомами других элементов.
3. Число атомов, одинаково соединенных друг с другом, должно давать ту же кристаллическую форму, несмотря на различие этих атомов.

На основе закона Гей-Люссака Я. Берцелиус рассчитал правильные формулы воды и аммиака. Единство атомной и объем-

ной теорий отразилось и на его терминологии. Еще в 1814 г. он подчеркивал тождество понятий «атомный вес» и «вес элементарного объема» и даже применял последнее понятие к твердым телам.

В 1826 г. была опубликована новая таблица атомных масс (весов) Я. Берцелиуса. В ней на основе новых формул для окисдов металлов были уточнены атомные массы ряда металлов и других элементов. Однако для калия, натрия, лития, серебра и некоторых других металлов они все-таки оставались неточными.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ БЕРЦЕЛИУСА

В 1811 г. Я. Берцелиус на основе электрохимической теории Г. Дэви высказал мысль, что электричество представляет собой общее свойство материи. Все простые атомы электрически заряжены и биполярны. Но один из зарядов всегда преобладает над другим, поэтому каждый атом ведет себя как униполярный, т. е. заряженный либо положительно, либо отрицательно.

Химическое сродство, объясняемое зарядом атомов, не является постоянным, при нагревании оно возрастает. В растворах взаимодействие электрически заряженных частиц облегчается в связи с возможностью свободного движения частиц. При действии электрического тока на соединение его атомы вновь получают первоначальные заряды, и соединение распадается.

Все атомы простых тел могут быть поставлены в ряд по знаку и величине заряда. При этом металлоиды (название введено Я. Берцелиусом) заряжены отрицательно, металлы — положительно. Абсолютно электроотрицательным следует считать кислород, так как он электрически одинаково относится ко всем другим атомам. Наибольшие положительные заряды характерны для щелочных металлов, замыкающих ряд. Подобно этому, существует и электрохимический ряд сложных атомов, в котором кислоты (тогда кислотами считали кислотные оксиды) являются электроотрицательными, а основания — электроположительными. Поэтому все химические реакции сводятся к взаимодействию электрических зарядов, которыми обладают атомы. Этот вывод являлся естественным развитием дуалистических представлений, лежавших в основе научного мировоззрения Я. Берцелиуса. Он категорически возражает против иной интерпретации химического соединения. В своем учебнике он указывает, что «сернокислый натрий составлен не из серы, кислорода и натрия, а из серной кислоты и натра (едкого натра), которые в свою очередь могут быть разделены на электроположительную и электроотрицательную части» [1].

[1] Berzelius J. J. Lehrbuch der Chemie. Band 5, Leipzig, 1835, S. 7.

Примеры структуры солей, по Берцелиусу:

$\overset{+}{Ba}\overset{-}{O}$	$\overset{+}{S}\overset{-}{O_3}$	$\overset{+}{C}\overset{-}{O_2}$
окись бария	серная кислота	угольная кислота

$\overset{+}{BaO}+\overset{-}{SO_3}$	$\overset{+}{ZnO}+\overset{-}{CO_2}$
сернокислая окись бария	углекислая окись цинка

Образование гидратных соединений Я. Берцелиус объяснял тем, что вода может быть либо слабоположительной, либо слабоотрицательной частью соединения:

$\overset{-}{SO_3}+\overset{+}{H_2O}$	$\overset{+}{CuO}+\overset{-}{H_2O}$
гидрат серной кислоты	гидрат окиси меди

Растворы, по Берцелиусу, совершенно отличаются от обычных истинных соединений. При образовании растворов не происходит нейтрализации электроположительных и электроотрицательных компонентов. Растворенное в индифферентном растворителе вещество не меняет электрохимического характера.

Оценивая электрохимическую дуалистическую систему Я. Берцелиуса и связанные с нею представления, нельзя не признать ее простоты, стройности и цельности. Неудивительно, что вместе со всем комплексом атомистических представлений система Я. Берцелиуса вскоре заняла руководящее место в химии на много лет. Я. Берцелиус стал общепризнанным законодателем в химии, его мнение было фактически непререкаемым.

Основанная Берцелиусом система химии, несмотря на ее механическую окраску, представляла собой важнейшее явление в развитии химии XIX в. Учебник химии Берцелиуса[1] многие годы служил основным пособием для химиков.

ГЛАВА XI.

ВОЗНИКНОВЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ИСТОКИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Органическая химия как наука возникла в первой четверти XIX в. Конечно, и до этого времени были хорошо известны многие органические вещества: уксусная кислота, спирт, сахар, эфиры, некоторые растительные кислоты и т. д. Еще в древности делили природу на «три царства» — минеральное, растительное и животное. Вещества, выделенные из различных органов растений и животных, издавна называли органическими[2].

---

[1] См.: Berzelius J. J. Lehrbuch der Chemie. 4 Auflage. Bände I—X. Leipzig, 1833—1841.

[2] См.: Ломоносов М. В. Полн. собр. соч., т. II. М., 1951, с. 553.

На особенности элементарного состава органических веществ впервые указал А. Лавуазье, обнаруживший путем анализа, что они содержат в своем составе углерод, водород и кислород, а вещества животного происхождения, кроме того, азот и фосфор. В своем пособии «Элементарный курс химии» он не выделил органические вещества в особый раздел. Но его современники (И. А. Шапталь, А. Ф. Фуркруа и др.) рассматривали вещества растительного и животного происхождения отдельно. Я. Берцелиус, начиная со второго издания книги «Учебник химии» (1827), рассматривал органические вещества в особых разделах курса.

В XIX в. на развитие органической химии большое влияние оказали потребности медицины, производства взрывчатых веществ, красителей, нефтеперерабатывающей промышленности.

РАННИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Известные в первые десятилетия XIX в. органические вещества были получены из растительных и животных продуктов. Представления об их составе и свойствах были неопределенными. Даже такие выдающиеся ученые, как Я. Берцелиус, полагали, что органические вещества не имеют ничего общего с минеральными веществами. Они образуются только в растительных и животных организмах под влиянием особой жизненной силы.

Естественно, что представление о жизненной силе как единственной причине образования органических веществ создавало непроходимую пропасть между неорганическими и органическими веществами. Было бы логичным допустить, что после выделения из организма определенного вещества влияние жизненной силы на его дальнейшее существование прекращается. Но такое допущение казалось химикам невозможным. Я. Берцелиус писал: «...мы должны не только принимать особую жизненную силу для каждого рода живых существ, но и допустить, что она сопровождает продукты жизненного процесса и после того, как они отделяются от живого тела, в котором они образовались»[1].

Витализм, т. е. учение о жизненной силе, оказался живучим. Виталистические взгляды в тех или иных формах высказывали виднейшие химики XIX в. Они были отражены и в философских системах XIX в., в частности, в шеллингианской натурфилософии, оказавшей определенное влияние на естествоиспытателей. Но многие ученые скоро поняли предвзятость идеи жизненной силы как единственного фактора образования органических веществ. Я. Берцелиус признал, что «наши знания о законах соединения элементов в неорганической природе должны быть целиком применимы и к соединениям этих элементов в органической природе»[2]. Ю. Либих в середине столетия писал: «...при отде-

---

[1] Цит. по кн.: Гьельт Эдв. История органической химии. Харьков—Киев, 1937, с. 36.

[2] Там же, с. 37.

7 Заказ № 4541

лении от живого тела, при лишении влияния жизненной силы, дальнейшее существование атомов зависит только от химических сил»[1]. Такой своеобразный эклектизм — сочетание признания жизненной силы с рациональными представлениями о химических превращениях органических веществ можно констатировать в трудах многих видных химиков XIX в.

Из ранних исследований по органической химии крупные заслуги в получении новых веществ принадлежат К. Шееле. В 1783 г. он открыл глицерин, а в дальнейшем выделил несколько растительных кислот. Состав органических веществ, помимо А. Лавуазье, изучали К. Бертолле, Ж. Гей-Люссак и Л. Тенар. В 1815 г. Т. Соссюр (1767—1845) пытался путем анализа установить состав сложных веществ, таких, как гуммиарабик и канифоль.

После 1815 г. сведения о составе органических веществ быстро расширялись. Из крупных исследований следует назвать работы М. Шевреля[2] о составе жиров. Он показал, что общепринятое в то время представление о жирах как кислых продуктах, нейтрализуемых (при омылении) щелочами, не соответствует действительности. М. Шеврель установил, что все жиры, при действии едких щелочей распадаются на жирные кислоты и глицерин. М. Шеврель получил восемь жирных кислот и изучал состав глицерина. Оказалось, что жиры аналогичны сложным эфирам, что в дальнейшем и было подтверждено.

Подобный же переворот во взглядах на природу растительных оснований, отличающихся ядовитостью, произвели работы Ф. Сертюрнера[3], выделившего из опия (сока опийного мака) соединение, названное им морфием. В то время считали, что растения могут производить лишь нейтральные вещества или кислоты, но не растительные щелочи. Ф. Сертюрнер обнаружил, однако, что морфий представляет собой основание, способное давать соли. Это открытие вызвало большой интерес среди химиков, и многие принялись за поиски новых растительных щелочей, которые были названы алкалоидами, т. е. щелочеподобными. В течение нескольких лет французские химики П. Пеллетье (1788—1842), Ж. Кавенту (1795—1877), П. Рубике (1780—1840) и другие выделили более десяти алкалоидов (стрихнин, бруцин, кофеин, цинхонин, хинин, вератрин и др.).

В первые десятилетия XIX в. были расширены сведения и об углеводах. Крупная заслуга в этой области принадлежит петер-

---

[1] Либих Ю. Письма о химии, т. I. Спб., 1861, с. 205.

[2] *Мишель Эжен Шеврель* (1786—1889) — ученик Вокелена, работал в области науки около восьмидесяти лет, был профессором в Музее естественной истории. Исследования жиров он начал в 1810 г., на основе работ К. Шееле.

[3] *Фридрих Вильгельм Сертюрнер* (1783—1841) — аптекарь. Помимо исследований по алкалоидам, вел работу по изучению серновинной кислоты.

ргскому химику К. Кирхгоффу[1], открывшему способ получения виноградного сахара из крахмала (1811). В эти же годы К. Гей-Люссак и Л. Тенар установили состав сахара, крахмала, древесины и других тел и почти одновременно ими были открыты древесный спирт, нафталин, циан и др. В связи с этим перед химиками возникла задача объяснения состава и конституции органических веществ и их классификации.

ОТКРЫТИЕ ИЗОМЕРИИ

В процессе накопления фактического материала были обнаружены случаи, когда вещества, отличающиеся по химическим свойствам, обладают одинаковым элементным составом. В 1825 г. Ю. Либих, анализируя гремучекислое серебро, заметил, что элементный состав гремучей (фульминовой) кислоты в точности соответствует составу циановой кислоты, полученной за год перед тем Ф. Вёлером[2]. Повторные анализы, произведенные Ю. Либихом и Ф. Вёлером, с несомненностью установили существование одинаковых по составу, но различных по свойствам веществ.

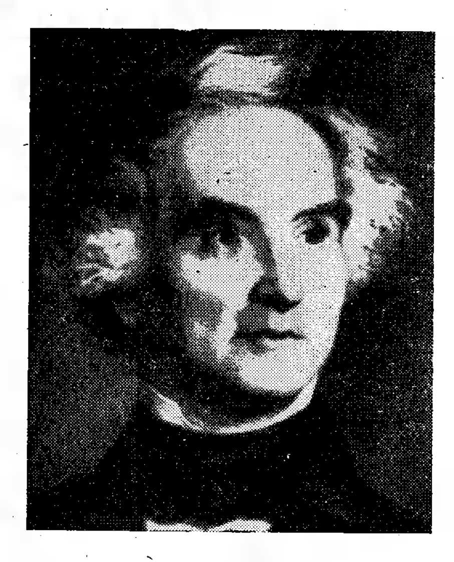
Продолжая работу с циановой кислотой, Ф. Вёлер, желая выделить из раствора кристаллический цианид аммония, получил после выпаривания совершенно другое вещество, а именно мочевину, считавшуюся одним из продуктов, который можно получить только при участии жизненной силы. Сообщая об этом открытии Я. Берцелиусу, Ф. Вёлер писал: «Я должен сказать вам, что могу приготовить мочевину, не нуждаясь для этого ни в почке, ни в животном организме вообще, будь то организм человека или собаки»[1].

Открытие Ф. Вёлера нанесло первый удар по теории жизненной силы. Но она не была оставлена. Ее сторонники утверждали, что мочевина как «отбросовый» продукт организма может быть получен и искусственно. Я. Берцелиус, отличавшийся осторожностью в выводах, должен был вскоре признать открытие Ф. Вёлера. К тому же его собственные исследования (1830) привели к установлению еще одного факта существования веществ одинакового состава, но с различными свойствами. Виноградная кислота оказалась сходной с виннокаменной кислотой как по составу, так и по емкости насыщения щелочью, тем не менее отличалась от нее по другим свойствам. Таким образом, сомнения в возможности подобных фактов были отброшены.

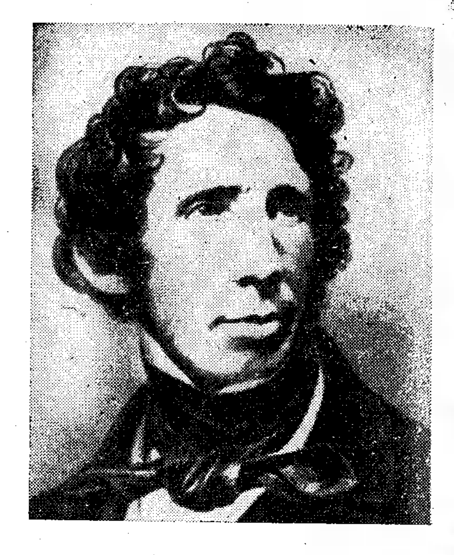
---

[1] *Константин Кирхгофф* (1764—1833) родился в Германии, был аптекарским учеником. С 1792 г. он работал в Петербургской главной аптеке под руководством Т. Е. Ловица. С 1812 г. К. Кирхгофф — член Петербургской академии наук. В 1811 г. он получил виноградный сахар действием на крахмал разбавленных кислот.

[2] Строение циановой кислоты может быть выражено формулой H—N=C=O, а строение гремучей кислоты N≡C—O—H.



Иоганн Юстус Либих (1803—1873)



Фридрих Вёлер (1800—1882)

Соединения одинакового состава, но с различными свойствами Я. Берцелиус предложил называть изомерными (от греч. ισός μερον — равной меры), а само явление — изомерией. Для различных случаев изомерии ученые предложили особые обозначения. Так, к полимерным были отнесены вещества одинакового элементного состава, но различающиеся по числу атомов, образующих соединение (удвоенных, утроенных и т. д.). Два соединения, одинаковых по элементному составу, но содержащих различные группировки атомов, Я. Берцелиус предложил называть метамерией ($SnO+SO_3$ и SnO_2+SO_2). Впоследствии (1841) он включил в круг явлений, подобных изомерии, и аллотропию. Вскоре были установлены и другие случаи изомерии. Так, Ж. Дюма и Е. Пелиго (1811—1890) нашли, что уксусный эфир метилового спирта — изомер муравьино-этилового эфира. Оба эфира при кипячении с щелочью распадаются на исходные кислоты и спирты.

ПЕРВОНАЧАЛЬНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О СОСТАВЕ И КОНСТИТУЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

С 1811 г. Я. Берцелиус приступил к экспериментальным исследованиям состава органических веществ. Он начал с анализа органических кислот и их солей. В 1814 г. Я. Берцелиус опубликовал результаты своих работ и показал, что состав кислот может быть объяснен с точки зрения атомной теории.

Я. Берцелиус положил в основу объяснения конституции[1] органических веществ дуалистический принцип (парности) и

...лся представить сложный атом (молекулу), состоящим из ... противоположно заряженных частей (подобно неорганиче... солям, состоящим из кислот и оснований). При этом он ...ускал, что роль атомов (составляющих неорганические тела) ...органических веществах играют сложные радикалы. Подобно ...мам, радикалы могли существовать в свободном состоянии. ...своих предположениях Я. Берцелиус опирался на открытие ... Гей-Люссаком радикала циана CN (как оказалось в дальнейшем, представлявшего собой соединение $(CN)_2$).

В некоторых случаях оказалось трудным решить, каким способом следует разделить органический сложный атом на две ...сти, чтобы установить состав радикала. Тем не менее Я. Берцелиус выступал против применения рациональных формул и ...лько в дальнейшем стал ими пользоваться. Органический радикал, по его мнению, заряжен положительно и в сложном атоме ...сегда связан с электроотрицательной частицей, особенно ... абсолютно электроотрицательным кислородом. Поэтому все ...кислородсодержащие органические вещества рассматривались ...им как оксиды сложных радикалов.

Формирование таких представлений о сложных радикалах было связано и с исследованиями К. Бертолле и Ж. Гей-Люссака ... составе аммиака. Некоторые ученые полагали, что аммиак принадлежит к группе оксидов щелочных металлов. Я. Берцелиус посвятил изучению состава аммиака специальные исследования. Вместе с Т. Зеебеком (1770—1831) он получил амальгаму аммония (1808). Но при объяснении состава аммиака с позиций электрохимической теории зашел настолько далеко, что утверждал, будто в аммиаке содержится около 50% кислорода. Так как такое утверждение не могло быть подтверждено анализом, Я. Берцелиус прибегнул к еще большей фантазии, утверждая, что азот не может рассматриваться как простое тело, а представляет собой оксид неизвестного элемента — «нитрикум». Только в 1833 г. на основе работ Ф. Митчерлиха Я. Берцелиус пришел ... теории аммония — сложного радикала, играющего в соединениях роль металла. Это представление соответствовало его электрохимической теории.

ТЕОРИЯ ЭТЕРИНА

В 1815 г. Ж. Гей-Люссак нашел, что в синильной кислоте водород соединен с группой атомов, состоящей из углерода и азота, которую он назвал цианогеном. Далее он установил, что алкоголь состоит из одного объема маслородного газа (этиле-

[1] Термин «конституция» использовали для изображения состава веществ из радикалов и других атомных групп (в отличие от введенного в 1861 г. А. М. Бутлеровым термина «строение»).

на) и двух объемов водяных паров, а серный эфир — из двух объемов маслородного газа и одного объема водяных паров.

В 1828 г. Ж. Дюма и П. Буллей исследовали состав спирта, эфира и хлорэтана и на основе полученных данных высказали утверждение, что этилен представляет собой основание, способное давать различные солеобразные соединения, подобно аммиаку. Я. Берцелиус принял эту идею и назвал этилен (двууглеродистый водород) этерином, обозначив его символом Е.

Ж. Дюма и П. Буллей сравнили соответствующие соединения этерина и аммиака и нашли сходство соединений обоих веществ с водой, хлороводородом и органическими кислотами. Они утверждали, что этерин играет в соединениях роль сильной щелочи.

Теория этерина, хотя и была признана Я. Берцелиусом, но просуществовала недолго и была заменена более соответствующей электрохимической теории — старой теорией радикалов.

СТАРАЯ ТЕОРИЯ РАДИКАЛОВ

Дальнейшее развитие представлений о сложных радикалах как составных частях органических веществ тесно связано с именами немецких химиков Ю. Либиха и Ф. Вёлера.

Иоганн Юстус Либих родился в 1803 г. в Дармштадте. Он познакомился с простейшими химическими операциями в детстве и увлекся приготовлением взрывчатых веществ. В результате случайного взрыва одного из таких веществ в ранце он был исключен из гимназии. В семнадцатилетнем возрасте он поступил в Берлинский университет, но вскоре перешел в Эрлангенский университет. Первую научную работу, посвященную гремучему серебру, Ю. Либих опубликовал еще в студенческие годы (1822). С осени того же года он работал в Париже в лаборатории Л. Воклена и здесь познакомился с Ж. Гей-Люссаком, Л. Тенаром, М. Шеврелем и другими видными химиками.

В 1824 г. Ю. Либих был назначен профессором химии в Гиссенский университет и организовал здесь химическую лабораторию для начинающих ученых, вскоре получившую широкую известность. В Гиссене возникла многочисленная школа химиков-органиков. В 1826 г. Ю. Либих познакомился с Ф. Вёлером. Это знакомство перешло в длительную дружбу и тесное научное сотрудничество.

В Гиссенской лаборатории были выполнены значительные исследования по экспериментальной и теоретической органической химии. В связи с этим Ю. Либих приобрел высокий авторитет и руководящее положение среди химиков. В 1840 г. он стал издавать журнал «Анналы химии и фармации» («Анналы Либиха»).

Ю. Либих широко известен и своей научно-литературной деятельностью. В 1840 г. вышла его книга «Химия в приложении

земледельскому хозяйству и физиологии», в которой по-новому освещался вопрос о питании растений и минеральных удобрениях[1]. Органической химии Ю. Либих посвятил трехтомный курс «Очерки органической химии» (1841—1844). Широко известны также его «Письма о химии»[2].

В конце 40-х гг. из-за переутомления Ю. Либих отказался от исследований и руководства работами молодых ученых. Вскоре он перешел в Мюнхенский университет с условием освобождения от лекций.

Фридрих Вёлер (1800—1882) учился в Марбургском и Гейдельбергском университетах и в 1823 г. получил степень доктора медицины. Под влиянием Л. Гмелина (1788—1853) он заинтересовался химией и в течение года (1823) работал у Я. Берцелиуса, главным образом над солями циановой кислоты. Затем Ф. Вёлер был учителем Берлинской ремесленной школы, выполнив здесь работу о циановокислом серебре, приведшую его к знакомству и дружбе с Ю. Либихом. В 1827 г. Ф. Вёлер открыл способ получения металлического алюминия, а в следующем году получил искусственную мочевину.

С 1836 г. он стал профессором химии и фармации в Геттингентском университете, руководя здесь занятиями студентов и начинающих ученых из разных стран.

Старая теория радикалов возникла в результате появления статьи Ю. Либиха и Ф. Вёлера «Исследование о радикале бензойной кислоты» (1832). Изучая горькоминдальное масло, ученые нашли, что при его окислении образуется бензойная кислота, формулу которой они изображали $14C+10H+3O$ (точнее, это ангидрид бензойной кислоты). Оказалось, что горькоминдальное масло представляет собой соединение состава $(14C+10H+2O)+2H$ (бензойный альдегид). Были получены производные этого вещества — хлорид, сульфат, цианат и бензамид. Ю. Либих и Ф. Вёлер пришли к выводу, что во все эти соединения в неизменном виде входит группа атомов $14C+10H+2O$ (по современному обозначению, $2(C_6H_5CO)$), которая представляет сложный радикал, получивший название «бензоил».

Тем самым представления Я. Бенцелиуса о составе органических соединений из радикалов — органических атомов — получили подтверждение. Не мудрено, что Я. Берцелиус с восторгом встретил сообщение об открытии нового радикала. Однако вскоре он резко изменил свое отношение к бензоилу, так как он содержал кислород (абсолютно электроотрицательный элемент) и потому не мог быть заряжен положительно, как этого требовала электрохимическая теория. В 1833 г. Я. Берцелиус выска-

---

[1] Либих Ю. Химия в приложении к земледелию и физиологии растений. М., 1870.

[2] Либих Ю. Письма о химии. Спб., 1861.

зал мнение, что бензоил является составным радикалом и должен рассматриваться как окисел радикала 14C+10H.

Э. Митчерлих, начавший в 1833 г. исследование о бензоле (называвшемся тогда бензином) также выступил против теории бензоила. Его возражения были основаны на факте, что при нагревании бензойной кислоты с едкой известью из смеси отгоняется маслообразный продукт, идентичный полученному в 1825 г. М. Фарадеем (1791—1867) бикарбюрированному водороду (бензолу). Э. Митчерлих нашел, что бензин состоит из трех объемов паров углерода и трех объемов водорода. Он получил также и некоторые производные бензина — нитробензид (нитробензол), азобензид (азобензол), хлорбензиды (хлорбензолы) и др. Э. Митчерлих высказал мнение, что бензойная кислота представляет собой соединение бензина с угольной кислотой. Но это мнение вызвало такие резкие протесты Ю. Либиха и Я. Берцелиуса, что Митчерлих принужден был от него отказаться.

Открытие радикала бензойной кислоты, казалось, наглядно подтверждало идею, что сложные радикалы представляют собой составные части органических соединений и играют роль атомов в неорганических веществах. Интерес к теории радикалов возрос, и возникли попытки установить генетическую связь между различными соединениями, такими, например, как спирт и эфир.

В 1833 г. Я. Берцелиус выступил со статьей «О конституции органических соединений», в которой отвергал этериновые формулы спирта и эфира ($E+2H_2O$ и $E+H_2O$). На основе своей электрохимической теории он утверждал, что спирт и эфир представляют собой окислы сложного радикала, а именно эфир имеет состав $C_4H_{10}+O$ или $(C_2H_5)_2O$, а спирт $C_4H_{12}+2O$. За радикал спирта была принята группа C_2H_6, в то время как радикал эфира изображали C_2H_5.

В 1834 г. появилась статья Ю. Либиха «О конституции эфиров и их соединений». В этой статье он поддержал точку зрения Я. Берцелиуса и ввел для радикала C_4H_{10} название «этил», но он считал невероятным существование радикала C_2H_6 и высказал мнение, что как спирт, так и эфир должны содержать один и тот же радикал — этил. Я. Берцелиус, стремившийся рассматривать органические вещества с точки зрения электрохимической теории, получил наконец подтверждение своих взглядов и распространил электрохимическую теорию на органические соединения.

РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ СЛОЖНЫХ РАДИКАЛОВ

Таким образом, на основе электрохимической теории было установлено общее сходство между неорганическими и органическими веществами. Атомам в неорганических соединениях соответствовали радикалы органических веществ. Ю. Либих назвал органическую химию химией сложных радикалов. В связи

с этим перед исследователями возникла задача расширить число органических атомов, т. е. сложных радикалов.

В 1840 г. был открыт еще один радикал. Р. Бунзен получил мышьяковое соединение, которому он придал формулу C_4H_6As, сходную с формулой спирта C_4H_6O (C=6). Новое соединение назвал алкарсином (алкоголь + мышьяк). Оказалось, что оно легко окисляется и присоединяет к себе хлор и другие элементы. Таким образом, был открыт новый сложный радикал, названный Я. Берцелиусом какодилом (дурнопахнущий, греч.). Формула радикала была уточнена, он оказался диметиларсином. Р. Бунзен полагал, что он получил новый радикал. Попытки получения свободных радикалов делались и после открытия какодила. В 1848 г. Э. Франкланд и Г. Кольбе сообщали, что им удалось выделить свободные метил и этил. Вскоре, однако, стало очевидно, что речь шла об этане и бутане.

Почти одновременно с открытием Р. Бунзена Ю. Либих сообщил еще об одном радикале. Он поручил своему ученику А. Реньо исследовать присоединение к этилену хлора. А. Реньо прямым присоединением получил «жидкость голландских химиков» $C_2H_4Cl_2$, которая при действии щелочи превращалась в соединение C_2H_3Cl (он писал $C_4H_6Cl_2$). Так как это вещество нельзя было считать производным этерина, то А. Реньо принял, что оно содержит особый радикал C_4H_6, содержащийся в альдегиде и уксусной кислоте. Ю. Либих назвал новый радикал ацетилом и обозначил его символом Ac.

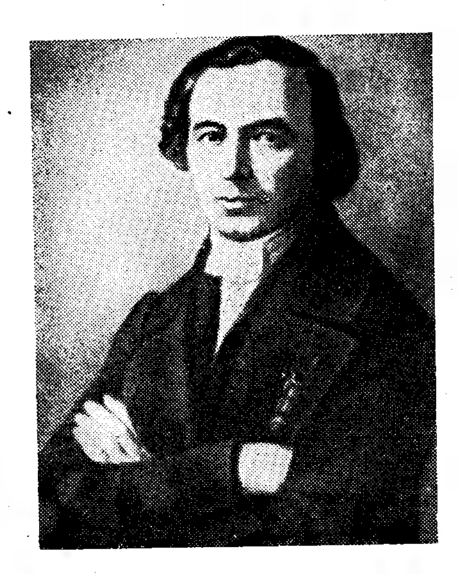
Сторонникам теории радикалов не удалось установить соответствие радикалов органических соединений атомам в неорганических телах. Представление о существовании радикалов в свободном состоянии так и осталось недоказанной гипотезой. Поэтому, уже к концу 30-х гг. многим стала казаться сомнительной и сама теория радикалов. Одновременно все больше сомнений вызывала и электрохимическая теория М. Берцелиуса, служившая главной опорой теории радикалов.

ГЛАВА XII.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ БОРЬБА В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ В СЕРЕДИНЕ XIX СТОЛЕТИЯ

ТЕОРИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ

В 30-х гг. XIX в. на смену теории радикалов пришла теория замещения. Основателем этой теории был Ж. Дюма. Многочисленные факты замещения одних атомов другими (например, водорода на хлор) в органических соединениях были известны и до Ж. Дюма. Но в период господства электрохимической теории Берцелиуса им не придавали значения.



Жан Батист Дюма (1800—1884)

Жан Батист Дюма (1800—1884) с детских лет работал в аптеках. Будучи учеником одной из женевских аптек, он заинтересовался химией, стал посещать университет и начал исследования. Уже в 1818 г. он независимо от Я. Берцелиуса установил, что содержание воды в кристаллогидратах подчиняется закону постоянных пропорций. Вскоре он получил известность, предложив рецепт иодной настойки. В те же годы совместно с врачом Ж. Прево (1790—1850) занимался проблемами физиологической химии, установив, в частности, роль почек в организме. В 1823 г. он переехал в Париж, где стал ассистентом у Л. Тенара в Политехнической школе. Здесь он разработал свой известный метод определения плотности паров летучих веществ и использовал его при определениях атомных масс.

Вместе со своим ассистентом П. Булле (1806—1835) Ж. Дюма предпринял исследование состава эфиров и спиртов, результатом которого было возникновение теории этерина. В 1834 г. Ж. Дюма открыл явление металепсии и разработал теорию замещения. Начиная с 30-х гг. он вел напряженную преподавательскую деятельность в нескольких учебных заведениях Парижа и занимался научно-литературной деятельностью. В 1836 г. появилась его известная книга «Уроки химической философии». После революции 1848 г. Ж. Дюма занимал высокие правительственные посты. В этот период проявилось его высокомерное отношение к некоторым прогрессивным химикам, особенно к Ш. Жерару и О. Лорану.

В 1833 г. Ж. Дюма исследовал действие хлора на органические соединения. Он пришел к выводу, что при взаимодействии хлора с терпентинным маслом[1] водород в составе этого вещества замещается равным объемом хлора. Воздействуя хлором на спирт, он получил хлораль (хлор + алкоголь), а затем и хлороформ при обработке хлораля щелочью. Оба вещества были обнаружены за два года перед этим Ю. Либихом, не обратившим на них внимания. Наконец, при хлорировании уксусной кислоты он выделил моно-, ди- и трихлоруксусные кислоты. Все эти процессы Ж. Дюма объединил общим названием «металепсия» (замещение, греч.) и сформулировал правила, которые и легли в основу теории замещения. Эта теория вызвала много споров, поскольку она противоречила господствовавшей тогда электрохимической теории Я. Берцелиуса. Действительно, положительно заряженный водород, как оказалось, мог замещаться

[1] Поводом для этих исследований Ж. Дюма был один интересный случай. На балу в Тюльерийском дворце присутствующие обратили внимание на духоту от едких паров, выделяемых горящими свечами. Ж. Дюма установил, что при горении свечей образуется хлороводород, так как воск для изготовления свечей был отбелен хлором.

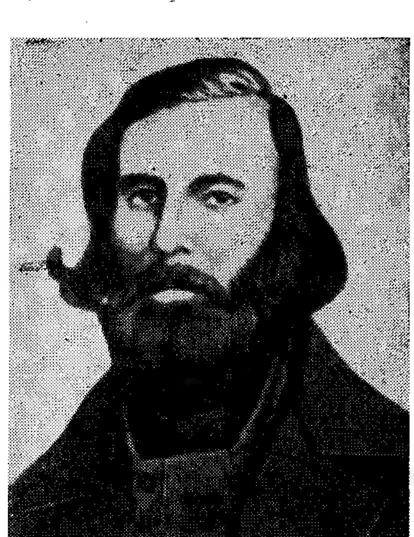
электроотрицательным хлором. Новые воззрения Ж. Дюма привлекли к себе внимание многих химиков, особенно Е. Пелиго (1811—1890), Ф. И. Малагути (1802—1878), А. Реньо и особенно О. Лорана. В течение нескольких лет было значительно расширено число примеров реакций замещения.

Огюст Лоран (1807—1853) был горным инженером. Будучи с 1831 г. ассистентом Ж. Дюма, он серьезно изучил органическую химию и начал самостоятельные исследования. Однако он скоро разошелся с Ж. Дюма и несколько лет работал в промышленности. В 1837 г. он получил степень доктора и в следующем году стал профессором химии в Бордо, получая здесь недостаточное для жизни содержание.

В 1843 г. О. Лоран познакомился с Ш. Жераром, вскоре это знакомство переросло в тесную дружбу. Оба ученых как бы дополняли друг друга и в исследованиях, и в научно-литературной деятельности. Им вместе пришлось вести тяжелую борьбу с авторитетными учеными за признание своих идей. Дружба двух ученых продолжалась около 10 лет. Болезнь О. Лорана быстро прогрессировала. В 1852 г. он начал работать над курсом химии «Метод химии». Заканчивать эту книгу ему пришлось тяжелобольным.

Первые исследования О. Лорана были посвящены реакциям замещения. В результате этих работ он дополнил правила замещения Ж. Дюма, указав, что одним из продуктов замещения водорода в соединениях хлором и бромом является хлороводород или бромоводород. О. Лоран показал также, что азотная кислота должна быть включена в число веществ, замещающих водород в соединениях, а также отметил, наконец, что при замещении водорода хлором он играет ту же роль, какую играл водород в первоначальном соединении.

Эти новые воззрения подверглись резкой критике со стороны Я. Берцелиуса, Ю. Либиха и Ж. Дюма. Недовольство Ж. Дюма связано с тем, что О. Лоран приписывал себе заслугу в создании теории замещения. Я. Берцелиус, критикуя новые взгляды, прекрасно сознавал опасность теории замещения для электрохимической теории, выступил с утверждением, что взгляды О. Лорана антинаучны. О. Лоран настойчиво продолжал исследования и выступил с тезисами диссертации на степень доктора, в которых была сформулирована теория ядер, представляющая развитие теории замещения. В окончательном виде, однако, теория ядер была изложена в книге О. Лорана «Метод химии»[1].



Огюст Лоран (1807—1853)

[1] Laurent, A. Méthode de chimie. Paris, 1854.

Теория ядер О. Лорана представляет собой несколько правил, касающихся законов образования органических соединений из элементарных атомов. О. Лоран констатировал, что атомы, образующие такие соединения, следуют простому правилу (подобному закону Ж. Гей-Люссака при взаимодействии газов). В углеводородах отношения между числом атомов углерода и водорода могут быть различными, например 1 : 2, 1 : 3, 2 : 3, 2 : 5, но простыми. Основное правило О. Лорана такое: «Все органические соединения происходят из углеводородного фундаментального радикала, который часто уже не существует в этих соединениях, но представлены в них производными радикалами, содержащими в себе столько же эквивалентов, как и первый радикал»[1].

Под названием «радикал» здесь имеется в виду совсем иное по сравнению с тем, что понимали под радикалом сторонники теории радикалов. Желая особо подчеркнуть это, О. Лоран стал употреблять вместо термина «радикал» термин «ядро». Ядро О. Лорана не представляло уже органического атома, как радикалы Ю. Либиха и Я. Берцелиуса, неразрывно связанные с электрохимической теорией. Они изменчивы — фундаментальные ядра могут путем замещения водорода, например галогенами, превращаться в новые ядра (с меньшим содержанием водорода). Помимо замещения, О. Лоран допускал и присоединение к ядрам различных атомов. Так, этилен присоединяет к себе хлор и бром, а также и кислород. Теория ядер была положена в основу классификации органических соединений по конституции их ядер. Он пытался представить ядра в виде геометрических фигур (призм, кубов) для наглядного объяснения перехода фундаментальных ядер в производные. Эта теория оказалась промежуточным звеном в развитии представлений о конституции тел. Она была положена в основу учения о типах органических веществ, ознаменовавшего дальнейшее развитие представлений о конституции.

СТАРАЯ ТЕОРИЯ ТИПОВ

Экспериментальная разработка различных вопросов органической химии привела к установлению новых фактов, требовавших объяснений и обобщений. В 1839 г. Ж. Дюма получил трихлоруксусную кислоту при действии сухого хлора на ледяную кислоту на солнечном свету и установил, что эта кислота почти не обнаруживает изменений в свойствах по сравнению с исходной. Обобщая эти данные, Ж. Дюма подтвердил, что замещение водорода галогенами и кислородом происходит эквивалент на эквивалент и что свойства продуктов данной реакции фактически не отличаются от свойств исходных веществ. Эти выводы были лишь повторением правил замещения О. Лорана. Подтверждая эти правила, Ж. Дюма заметил, что исходные вещества и продукты замещения можно сравнить с изоморфными кристаллами. Вместе с тем он категорически заявил, что наблюдаемые им факты противоречат электрохимической теории. Главное в сообщении Ж. Дюма состояло во введении нового понятия о типах: «В органической химии существуют определенные типы соединений, которые сохраняются даже в том случае, когда содержащийся в них водород замещается равным объемом хлора, брома или иода»[1]. Расширив теорию замещения, он трансформировал ее в теорию типов.

Выводы Ж. Дюма о типах соединений казались вполне убедительными. Тем не менее его взгляды подверг критике прежде всего Я. Берцелиус, а О. Лоран выступил с настоятельной претензией на приоритет создания новой теории. Возражая Ж. Дюма, Я. Берцелиус утверждал, что конституцию трихлоруксусной кислоты возможно установить лишь на основе теории радикалов. По его мнению, эта кислота не имеет ничего общего с уксусной, так как их физические свойства различны. Тогда Ж. Дюма объяснил, что речь идет не о внешних свойствах, а о химическом поведении обеих кислот.

В своих взглядах на явления замещения Ж. Дюма пошел значительно дальше О. Лорана. Он указывал, что в органических соединениях можно последовательно вытеснить все элементы и заместить их другими[2].

Ж. Дюма различал два вида типов соединений: химические и механические (молекулярные). К одному и тому же химическому типу он относил вещества, содержащие одинаковое число атомов, соответственно соединенных между собой и обладающих одинаковыми химическими свойствами. Так, уксусная и хлоруксусная кислоты принадлежат к одному типу, хлороформ, бромоформ и иодоформ — к другому. Понятие «механический (молекулярный) тип» было развито особенно А. Реньо[3]. Оно объединяло вещества, состоящие из одинакового числа атомов,

---

[1] Цит. по кн.: Delacre M. Histoire de la chimie. Paris, 1920, pp. 412—413.

[1] Цит. по кн.: Гьельт Эдв. Указ. соч., с. 77.

[2] Такое утверждение вызвало появление в «Анналах Либиха» шутки в виде письма, будто бы полученного из Парижа, за подписью S. C. H. Windler (Schwindler — мошенник, аферист). В письме говорилось, что его автору удалось будто бы при действии хлора на ацетат марганца заменить хлором сначала весь водород, затем кислород и марганец и, наконец, углерод. При анализе полученное соединение дало 100% хлора. Оно обладало всеми свойствами ацетата марганца. В примечании было сказано, что в Лондоне путем замещения хлором водорода и кислорода в клетчатке получают вату, состоящую исключительно из хлора. Из такой ваты делают для госпиталей белье и ночные колпаки. Автором этой шутки был Ф. Вёлер.

[3] *Анри Виктор Реньо* (1810—1878) с 1840 г. — профессор Политехнической школы в Париже. Известен своими исследованиями тепловых констант различных веществ, в том числе теплоемкости, в целях проверки и расширения закона Дюлонга и Пти.

но относящиеся к различным химическим типам. К механическому типу он относил, например, следующие соединения:

$C_2H_2H_6$	метан
C_2OH_6	метиловый эфир
$C_2H_2O_3$	муравьиная кислота
$C_2H_2Cl_6$	хлороформ и т. д.

Такие соединения Ж. Дюма объединил общим названием «естественная фамилия» (семья).

Новые экспериментально установленные факты все более и более сводили на нет попытки Я. Берцелиуса спасти электрохимическую теорию. В 1842 г. Л. А. Мельзен (1814—1886) — ученик Ю. Либиха, работавший затем ассистентом у Ж. Дюма, действием амальгамы калия на трихлоруксусную кислоту вновь получил уксусную кислоту. В 1845 г. А. Гофман выделил галоидзамещенные продукты анилина, установив, что они, как и сам анилин, обладают основными свойствами. Эти новые данные подтверждали, что характер продуктов замещения определяется положением атомов в соединениях. В связи с этим выступления Я. Берцелиуса в защиту электрохимической теории все чаще и чаще стали игнорировать.

ТЕОРИЯ МНОГООСНОВНЫХ КИСЛОТ Ю. ЛИБИХА

Я. Берцелиус с самого начала своей деятельности был сторонником кислородной теории кислот А. Лавуазье. Поэтому он оказался противником признания хлора элементом. Но после установления Г. Дэви элементарной природы хлора он должен был согласиться с фактом существования бескислородных кислот и дал им особое название «гидрациды». Только лишь в 1820 г. он признал хлор и иод элементами, а в 1825 г. подтвердил способность этих элементов образовывать бескислородные кислоты, присвоив им общее название «галогены».

В 1815 г. Г. Дэви, а вслед за ним П. Дюлонг пытались создать водородную теорию кислот, но недостаточно убедительно обосновали свои взгляды. По мере того как возрастал авторитет электрохимической теории Я. Берцелиуса, идеи Г. Дэви и П. Дюлонга постепенно забывали. Но в соответствии с электрохимическими представлениями Я. Берцелиус продолжал изображать кислоты как оксиды кислотообразующих элементов.

В то время не было понятия «основность кислот». Все кислоты считали одноосновными, это приводило к путанице в написании формул, например, сульфаты калия и кальция изображали формулами $KO+SO_3$ и $CaO+SO_3$. Коренные изменения в представлении об основности кислот внес Т. Грэм[1].

[1] *Томас Грэм* (Graham) (1805—1869) по окончании Эдинбургского университета занимался химией и математикой, с 1830 г. стал профессором в Глазго, а с 1837 г. — профессором Лондонского университетского колледжа и первым президентом Лондонского химического общества (1854). В этом же году стал директором монетного двора. Он известен своими исследованиями явлений диффузии газов и жидкостей. Он один из основателей коллоидной химии. Кроме того, им выполнено несколько химических исследований.

До этого ученого были известны два фосфата натрия: обычный фосфат Na_2HPO_4, дающий желтый осадок при действии нитрата серебра, и пирофосфат $Na_4P_2O_7$, образующий с нитратом серебра белый осадок. При изображении состава этих солей (по Берцелиусу) можно было принять обе соли как изомерные соединения. Т. Грэм нашел, что, если нагревать обычный фосфат, который изображали формулой $PO_5 \cdot 2NaO \cdot 25HO$, он теряет почти всю воду. При дальнейшем повышении температуры полностью теряется вода и соль переходит в пирофосфат. Т. Грэм пришел к выводу, что разница между обеими солями заключается в одной частице воды, которая превращается в пар при сильном нагревании, поэтому не может считаться кристаллизационной. Затем Т. Грэм приготовил и другие фосфаты и нашел, что существуют кислые и двойные соли ортофосфорной кислоты, которая может присоединить к себе три основания. То же самое наблюдается и для мышьяковой кислоты.

Различие между фосфорными кислотами, по Т. Грэму, состоит лишь в числе частиц воды, связанных с кислотным оксидом. Т. Грэм считал, что кислота представляет собой соединение кислотного оксида с водой, которая играет роль как бы основания (основная вода). Образование солей состоит в замещении основной воды металлическими оксидами (основаниями). Формулы фосфорных кислот, по Грэму:

Ортофосфорная кислота	$P_2O_5 \cdot 3H_2O$	H_3PO_4
Пирофосфорная кислота	$P_2O_5 \cdot 2H_2O$	$H_4P_2O_7$
Метафосфорная кислота	$P_2O_5 \cdot H_2O$	HPO_3

На примере фосфорных кислот Т. Грэм опроверг традиционное мнение об одноосновности кислот. Представления его оказались исходными и для пересмотра соответствующих отношений в органических кислотах и солях. В 1838 г. Ю. Либих провел исследование многих органических кислот и пришел к выводу, что лимонная кислота должна считаться трехосновной, а винная — двухосновной. Основанием для такого заключения послужило то обстоятельство, что эти кислоты давали не только кислые, но и двойные соли, например тартрат калия-натрия (сегнетова соль)[1]. В связи с установлением многоосновности ряда органических кислот Ю. Либих вернулся к представлениям Г. Дэви и П. Дюлонга (совершенно забытым) о водородных кислотах и стал изображать их формулами, в которых особенно подчеркивалась роль кислотообразующего водорода. Так, вместо ста-

[1] Сегнетова (точнее, сейгнетова) соль была открыта еще в 1672 г. аптекарем П. Сейгнетом.

рого дуалистического изображения серной кислоты $SO_3 \cdot H_2O$ он стал писать SO_4H_2.

Далее Ю. Либих утверждал, что органические кислоты представляют собой такие же водородные кислоты, как и неорганические (бескислородные кислоты). Основность их определяется только количеством атомов водорода, способных заместиться на металл. Новые взгляды на кислоты и на образование солей вызвали резкую полемику между Ю. Либихом и Ж. Дюма, с одной стороны[1], и Я. Берцелиусом — с другой. Я. Берцелиус, в частности, возражал против утверждения о трехосновности лимонной кислоты, заявляя, что он не признает точки зрения, отменяющей старые теории и твердо установленные законы. Но эти доводы оказались неубедительными. Ю. Либих по этому поводу писал в частном письме Ф. Вёлеру: «Берцелиус дремал, когда мы работали. Когда же из его рук выскользнули вожжи, он забеспокоился... Грустно смотреть, как постепенно потухает оживляющий огонь. Почему он не уходит и не предоставляет арену тем, кто еще может что-нибудь сделать?»[2]

ГЛАВА XIII.

РАЗВИТИЕ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ В ПЕРВОЙ ПОЛОВИНЕ И СЕРЕДИНЕ XIX СТОЛЕТИЯ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ В ПЕРВЫЕ ДЕСЯТИЛЕТИЯ XIX в.

В первые десятилетия XIX в. в условиях химико-аналитического периода развития химии быстро совершенствовались методы качественного анализа. С начала XIX в. появились многочисленные руководства по аналитической химии, содержащие описание не только приемов и методов анализа отдельных соединений, но и систематического хода анализа солей, руд и минералов. Среди таких руководств были книги В. А. Лампадиуса (1772—1842) «Руководство к химическому анализу минеральных тел» (1801) и Г. Розе[3] «Руководство по аналитической химии». Широкое распространение в середине и во второй половине XIX в. получило руководство К. Фрезениуса[4] «Руководство к

[1] Первое сообщение Ю. Либиха о многоосновных органических кислотах было опубликовано вместе с Ж. Дюма. Это был краткий период примирения обоих ученых, обычно расходившихся во взглядах не только в чисто научных вопросах, но и в жизни.

[2] Гьельт Эдв. Указ. соч., с. 91.

[3] *Генрих Розе* (1795—1864) — представитель фамилии Розе — известных химиков. Вместе с братом Густавом Розе (1798—1875) некоторое время работал у Я. Берцелиуса. С 1823 г. — профессор Берлинского университета.

[4] *Карл Ремигиус Фрезениус* (1818—1897) был ассистентом у Ю. Либиха, где занимался аналитической химией и написал свое руководство. С 1845 г. — профессор в Висбадене.

качественному химическому анализу» (1841), переведенное и неоднократно изданное на русском языке. В 1862 г. К. Фрезениус основал специальный журнал «Zeitschrift für analytische Chemie».

В первые десятилетия XIX в. основой количественного анализа оставался весовой метод, который совершенствовали в следующих направлениях: обеспечения полноты осаждения, отделения осадков, режима сушки и прокаливания. Важнейшим фактором, обеспечивающим точность анализов, оставалось искусство аналитика, его особое чутье, позволявшее выбирать лучший режим обработки осадков. Из технических средств весового анализа важнейшим были аналитические весы. В конце XVIII — в начале XIX в. точные весы изготовляли механики-кустари. Специальное производство аналитических весов началось в 1823 г. В отдельных случаях чувствительность весов доходила до 0,5 мг. Большое значение при анализе имеет фильтровальный материал. Слово «фильтр» происходит от средневекового felt (немецкое Filtz обозначает войлок). Алхимики и иатрохимики фильтровали жидкости через войлок, лишь в XVIII в. стали применять непроклеенную бумагу. Я. Берцелиус ввел в употребление пропускную бумагу, зольность которой доходила до 0,3%. Беззольная фильтровальная бумага вошла в практику лишь в 1883 г.

Первые примеры объемных аналитических определений относятся к концу XVIII в. Титровальный анализ с применением мерной посуды, титрованных растворов и индикаторов возник в XIX в. Слово «титр» во Франции со времен средневековья обозначало пробу металлов и вошло в практику аналитической химии в первые десятилетия XIX в. Мерной посудой стали пользоваться в начале XIX в.

Основателем титровального анализа следует считать Ж. Гей-Люссака. Он дал описание метода, ввел некоторые понятия и разработал приемы анализа отдельных элементов, например серебра. Крупный вклад в развитие объемного анализа внес Ф. Мор. В наши дни известны приборы, приспособления, введенные Ф. Мором (зажим, пипетка Мора, соль Мора, весы Мора и др.). В учебнике по химико-аналитическому методу титрования Ф. Мора (1855—1856) описаны в систематизированном виде методы и приемы титровального анализа[1].

Наряду с развитием классических методов качественного и количественного анализа в первые десятилетия XIX в. были введены в практику органический анализ, электроанализ, газовый анализ и различные методы определения физических констант веществ.

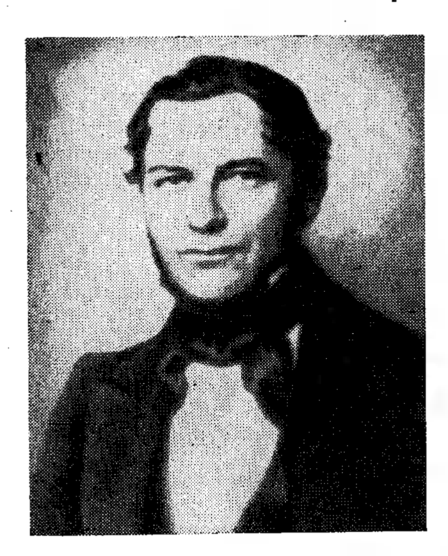
[1] *Карл Фридрих Мор* (1806—1879) — ученик Л. Гмелина и Г. Розе — был фармацевтом. Исследования по аналитической химии до 1864 г. он выполнил в своей аптеке в Кобленце. С 1864 г. преподавал фармацию и химию в Бонне в качестве доцента, продолжая исследовательскую работу.

8 Заказ № 4541

Изучение солнечного спектра началось с известных работ И. Ньютона (1666), описавшего явление преломления световых лучей при прохождении их через стеклянную призму. И. Ньютон наблюдал полосатые спектры. Более ста лет спустя, в 1814—1815 гг., Ж. Фраунгофер (1787—1826) открыл линейчатый спектр, пропуская свет, падающий на одну из граней призмы из флинтгласа через узкую щель. Ж. Фраунгофер обнаружил в солнечном спектре множество линий, обозначил их буквами и установил, что все линии в спектре сохраняют одинаковое относительное положение.

Открытие спектрального анализа принадлежит немецким ученым Г. Кирхгоффу[1] и Р. Бунзену[2] и относится к 1859 г. Заслуга этих ученых состоит в установлении связи строения спектра с веществом, от которого спектр был получен.

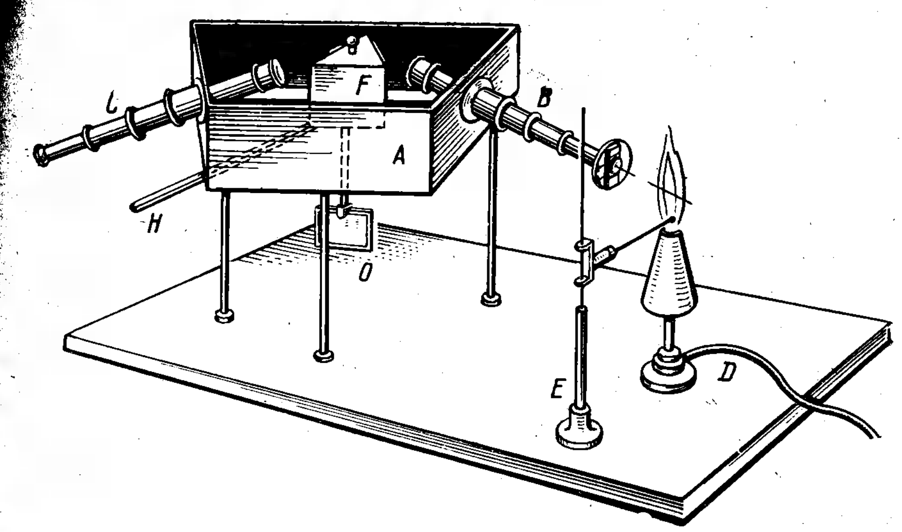
В 1859 г. Р. Бунзен занимался изучением окрашивания пламени различными веществами, вносимыми на кончике платиновой проволоки в пламя горелки, сконструированной им в 1857 г. Пытаясь установить по цвету пламени наличие в пробе калия и натрия, Р. Бунзен рассматривал пламя через светофильтры. Г. Кирхгоффу пришла мысль воспользоваться для оценки цвета пламени спектральным методом Фраунгофера. Оба ученых построили примитивный спектроскоп, призма которого была склеена из трех одинаковых стекол, поставленных ребром на стеклянной подставке. Получившийся трехгранный сосуд заполнили водой. Пользуясь щелевым устройством и оптическим приспособлением, они вносили в пламя горелки испытуемые вещества и, получив картину спектра, скоро заметили различие линий спектров для разных металлических солей. Через год с помощью такого примитивного спектроскопа было открыто несколько новых элементов. Р. Бунзен, исследуя спектр минерала лепидолита, обнаружил голубую линию нового металла — цезия. Вскоре был открыт еще один щелочной металл — рубидий.



Роберт Вильгельм Бунзен (1811—1899)

[1] *Густав Роберт Кирхгофф* (1824—1887) с 1850 г. — профессор физики в Бреславле, а с 1854 г. — в Гейдельберге.

[2] *Роберт Вильгельм Бунзен* (1811—1899) был преподавателем в нескольких немецких университетах. С 1852 г. занимал кафедру химии в Гейдельберге.



Один из первых спектроскопов Бунзена и Кирхгоффа

Новый метод анализа привлек к себе внимание многих ученых. Английский ученый У. Крукс в 1861 г. открыл спектральным путем элемент таллий. Этот элемент почти одновременно был обнаружен французским химиком К. О. Лами (1820—1878). В 1863 г. немецкий металлург Ф. Рейх (1799—1883) со своим ассистентом Г. Т. Рихтером (1824—1898) открыли индий. В дальнейшем путем спектрального анализа были открыты и другие элементы.

АТОМНЫЕ МАССЫ (АТОМНЫЕ ВЕСА) В ПЕРВОЙ ПОЛОВИНЕ XIX в.

Трудности определения точных значений атомных масс в начале XIX в. были связаны с тем, что не были известны точные формулы простейших соединений, в частности оксидов металлов, на основе которых рассчитывали атомные массы. Именно это и привело к появлению различных систем атомных масс (весов) и эквивалентов.

Многие химики в первой половине XIX в. продолжали поиски новых фактов, позволяющих подтвердить правильность значений атомных масс, полученных на основе анализов простейших соединений. Такими критериями были, в частности, закон П. Дюлонга и А. Пти, объемный закон Ж. Гей-Люссака, правило изоморфизма Э. Митчерлиха. Появление гипотезы В. Праута предполагало существованче лишь одной-единственной «первичной материи» — водорода. Однако уже в 30-х гг. многие химики считали, что все состоит из трех видов «первичной материи» —

водорода, азота и кислорода (истинных элементов А. Лавуазье). Под влиянием этой гипотезы некоторые ученые пытались установить правильные, цельночисленные отношения между атомными массами. Но тщательные анализы неизменно приводили к получению атомных масс большинства элементов, отличающихся от целых чисел.

В 1829 г. было опубликовано правило И. Деберейнера[1], согласно которому в тройках (триадах) химически сходных элементов (расставленных в порядке возрастания атомных масс) атомная масса среднего элемента оказалась равной полусумме атомных масс крайних элементов. И. Деберейнер указал ряд таких триад: Li, Na, K; Ca, Sr, Ba; S, Se, Te; Mn, Cr, Fe и др.

Поиски триад, подчиняющихся правилу Деберейнера, были предприняты и другими исследователями, в частности Л. Гмелиным[2] (автор известного справочного руководства по химии). Л. Гмелин установил ряд групп химически сходных элементов, не только триад, но и тетрад (четверок), пентад (пятерок) и т. д. Все эти группы он сопоставил в особой таблице. Вместе с тем многие ученые пытались установить кратность атомных масс 4, 8 и другим числам.

Все такие попытки отыскать закономерные связи между атомными массами оказали лишь незначительное влияние на определения точных значений атомных масс. Между тем существование различных систем атомных масс в первой половине XIX в. вносило серьезные осложнения в практику химических исследований. В результате путаницы при пользовании этими системами формулы соединений (минеральных и органических) составляли по-разному. Дело доходило до того, что химики не понимали сообщений, публиковавшихся в журналах.

В таких условиях некоторые ученые высказывали сомнения в необходимости и целесообразности принятия в химии самого понятия атомного веса (массы) и химической атомистики вообще. Вновь оживились теории о бесконечной делимости материи. В практике расчетов многие предпочитали пользоваться эквивалентами, в частности таблицей эквивалентов Л. Гмелина, относящейся еще к 1827 г.

Сравнивая атомные массы одних и тех же элементов, легко понять, насколько различными должны быть формулы сложных соединений при пользовании разными системами. Помимо основных систем, существовали и другие (промежуточные и смешанные). Так, некоторые химики, пользуясь эквивалентами Л. Гмелина, писали формулы с учетом одинаковых объемных отношений веществ. В начале 50-х гг. уже применялись предложенные Ш. Жераром и О. Лораном понятия «атом», «молекула», «эквивалент». Этими понятиями и вытекающими из них исправленными атомными массами некоторые молодые химики даже пользовались. Наряду с этим ученые старого поколения придерживались представлений, принятых в науке еще в 30-х гг. XIX в. Очевидно, что время для решительных шагов по упорядочению теоретических основ химии и устранению путаницы в атомных массах (и эквивалентах) еще не наступило.

[1] *Иоганн Вольфганг Деберейнер* (1780—1849) — профессор химии в Иенском университете, где он руководил практическими занятиями по химии для всех желающих (ранее Ю. Либиха в Гиссене). Хорошо известны работы по каталитическому действию платины и устройство, известное под названием огнива Деберейнера.

[2] *Леопольд Гмелин* (1783—1853) — видный представитель семьи Гмелиных-ученых. Он был профессором химии в Гейдельберге. Известен как автор руководства (справочника) по неорганической химии.

Значения атомных масс (атомных весов) химических элементов в различных системах

	Гмелин (1827)	*Дюма (1828)*	*Берцелиус (1835)*	*Жерар (1843)*	*Берцелиус (1845)*
H	1	1	1	1	1
Li	8	20,4	12,9	7	13
Be	18	53,1	53	—	—
B	16	10,9	21,8	11	22
C	6	6	12,3	12	12
N	14	14,2	14,2	14	14
O	8	16	16	16	16
Na	23,3	46,6	46	23	46
Mg	12	25,2	25,4	12	25
Al	9	27,4	27,4	13,5	27,4
Si	7,4	14,8	44	—	44,5
P	16	31,4	31,4	31	31
S	16	32	32,2	32	32
K	39,2	78	78,5	39	78
Ca	20,5	40	41	20	40
Fe	28	54,2	54	28	56
Cu	32	63,3	63	31,5	63
Zn	32,2	64,4	65	33	65
Sr	44	87,6	88	44	87,5
Ag	108	216	217	108	217
J	32,2	64,4	128	129	128,5
Ba	68,6	137,2	137	68,5	137
Hg	101	101,3	203	100	200

ГЛАВА XIV.

ХИМИЯ В РОССИИ В ПЕРВОЙ ПОЛОВИНЕ XIX СТОЛЕТИЯ

ХИМИЯ В РОССИИ В ПЕРВЫЕ ДЕСЯТИЛЕТИЯ XIX в.

В первые десятилетия XIX в. во многих странах Западной Европы наблюдался быстрый прогресс химии. В России в этот период химия делала лишь первые шаги. Главным направлением исследований была органическая химия.

Непосредственную причину такого положения следует искать прежде всего в том, что царское правительство считало развитие естествознания в стране не просто излишней роскошью, но вредным делом, ведущим к развитию свободомыслия и к подрыву устоев религиозных верований и самодержавия.

На рубеже XVIII и XIX вв. существовал единственный в стране Московский университет (основанный в 1755 г.). В начале XIX в. в связи с острой потребностью в подготовке образованных чиновников для государственного аппарата было открыто несколько новых университетов и других высших учебных заведений.

В Московском университете профессором химии был Ф. Рейсс (1778—1852) — доктор медицины, приват-доцент всеобщей медицинской химии Геттингенского университета. В 1812 г. лаборатория химии оказалась разрушенной, ее восстановили в 1820 г. Только в 1838 г. по инициативе профессора химии Р. Геймана в университете была построена и оборудована обширная по тем временам химическая лаборатория. После отставки его в 1854 г. профессор химии Н. Э. Лясковский (1816—1871), хотя и практиковался у Ю. Либиха в Гиссене, не внес каких-либо улучшений в преподавание и в исследовательскую работу. Начало систематических исследований по химии в Московском университете относится к 1873 г., когда кафедру химии занял В. В. Марковников.

В этот период следует отметить Ф. И. Гизе (1781—1821) — профессора Харьковского университета (1804—1814), перешедшего затем в Дерптский университет. Он опубликовал обстоятельный пятитомный курс химии «Всеобщая химия для учащих и учащихся» (1813—1817).

В Вильнюсском университете Енджей Снядецкий (1768—1838) издал двухтомный учебник химии на польском языке (1800). Он занимался анализами уральской платины и сообщил в 1818 г. об открытии элемента вестия, представлявшего собой, возможно, нечистый рутений. Учениками Е. Снядецкого были Р. Г. Гейман и И. Фонберг.

В Дерптско-Юрьевском (Тартуском) университете первым профессором химии был А. И. Шерер (1771—1824), получивший образование в Иенском университете. Он известен химико-аналитическими и химико-фармацевтическими исследованиями, а также как автор некоторых журналов, изданных на немецком языке. С 1804 г. А. Шерер работал в Петербурге и основал здесь Фармацевтическое общество. Преемником А. Шерера в Дерпте был Д. И. Гриндель (1776—1836), также окончивший Иенский университет. Таким образом, кафедрой химии в Дерпте руководили в начале XIX в. представители немецких школ. Эта традиция продолжалась и в дальнейшем. С 1823 по 1828 г. профессором химии здесь был Г. В. Озанн (1797—1866), известный своими исследованиями платиновых металлов, затем К. Х. Гёбель

(1794—1851), занимавшийся главным образом вопросами технической химии. В дальнейшем кафедрой химии в Дерпте заведовал К. Э. Шмидт (1822—1894).

В Киевском университете с 1834 г. первым профессором химии был С. Ф. Зенкевич, не имевший достаточной подготовки для преподавания. С 1840 г. на его место был назначен И. М. Фонберг (1801—1891), опубликовавший несколько исследований (на польском языке). После него непродолжительное время курс химии в университете вели Д. И. Абашев (1829—1880) и И. А. Тютчев (1834—1893). А с 1864 г. в Киевском университете стал преподавать известный русский ученый П. П. Алексеев.

В Петербургском университете с 1838 г. начал свою деятельность один из выдающихся русских химиков — А. А. Воскресенский.

Александр Абрамович Воскресенский (1809—1880) по окончании Физико-математического факультета Главного педагогического института был командирован за границу для усовершенствования своих знаний и работал у Ю. Либиха в Гиссене. В конце 1838 г. он вернулся в Петербург и был назначен адъюнктом университета. В следующем году он получил степень доктора за исследование «Рассуждение о хинной кислоте и открытом в ней новом телехиноиле». В 1843 г. А. А. Воскресенский стал профессором химии и занимал административные должности, с 1863 г. был ректором университета, а в следующем году его избрали членом-корреспондентом Академии наук.

А. А. Воскресенский воспитал целую плеяду русских химиков, среди них был Д. И. Менделеев, Н. Н. Бекетов, Н. Н. Соколов, А. Н. Энгельгардт, Н. А. Меншуткин, П. П. Алексеев, Л. Р. Шуляченко и др. Ученики называли его «дедушкой русской химии». Из-за недостатка преподавательских кадров в стране он преподавал химию в других учебных заведениях. В 1867 г. его назначили попечителем Харьковского учебного округа. В 1875 г. А. А. Воскресенский вышел в отставку и последние годы жизни прожил на родине близ г. Торжка.



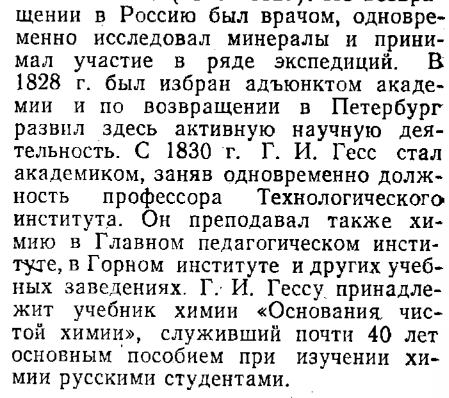
Александр Абрамович Воскресенский (1809—1880)

А. А. Воскресенскому принадлежит несколько крупных исследований. В Гиссене (у Ю. Либиха) он изучал реакцию этилена с безводной серной кислотой. О продукте этой реакции, названном В. Реньо изэтионовой кислотой, ученые имели разноречивые мнения. А. А. Воскресенский получил чистую изэтионовую кислоту и установил ее свойства, внеся полную ясность в этот вопрос. Далее он работал над определением состава нафталина, о котором также не было точных данных. Исследование свойств

хинной кислоты привело к открытию хиноила (хинона) и к установлению правильной формулы хинной кислоты. Позднее А. А. Воскресенский проверил действие хлора и щелочей на хинон, а также определил состав инулина, извлекаемого из корней цикория, и исследовал его реакции (превращение во фруктозу при гидролизе). Крупной заслугой А. А. Воскресенского было подробное изучение выделенного из бобов какао алкалоида, близкого по свойствам к кофеину и названного теобромином. Он занимался также исследованиями и химико-технического характера. Современником А. А. Воскресенского был Ю. Ф. Фрицше[1].

В области органической химии он подробно исследовал мочевую кислоту, получил уроксин и мурексид (аллоксантин). Обрабатывая индиго концентрированной щелочью, он получил анилин (название дано Ю. Ф. Фрицше). Еще ранее при действии на индиго разбавленной щелочью выделил антраниловую (*о*-аминобензойную) кислоту и установил ее различие с анилином. В 1839 г. Ю. Ф. Фрицше обнаружил, что продуктами взаимодействия индиго с азотной кислотой являются нитрофенолы. Работал Ю. Ф. Фрицше и в области исследования углеводородов. Совместно с Д. И. Менделеевым он выделил и изучил инден.

В первой половине XIX в. в Петербурге работал и другой видный химик — Герман Иванович (Герман Генрих) Гесс (1802—1850). Он прибыл в Россию вместе с семьей в 1805 г. и здесь получил образование, посвятив свою деятельность своей второй родине. Он учился на медицинском факультете в Дерпте и под влиянием Г. Озанна увлекся химией. Некоторое время он работал в лаборатории Я. Берцелиуса в Стокгольме (1826—1827). По возвращении в Россию был врачом, одновременно исследовал минералы и принимал участие в ряде экспедиций. В 1828 г. был избран адъюнктом академии и по возвращении в Петербург развил здесь активную научную деятельность. С 1830 г. Г. И. Гесс стал академиком, заняв одновременно должность профессора Технологического института. Он преподавал также химию в Главном педагогическом институте, в Горном институте и других учебных заведениях. Г. И. Гессу принадлежит учебник химии «Основания чистой химии», служивший почти 40 лет основным пособием при изучении химии русскими студентами.





Герман Иванович Гесс (1802—1850)

[1] *Юлий Федорович* (*Карл Юлий*) *Фрицше* (1808—1871) на родине в Саксонии начал свою деятельность с должности аптекарского ученика. В 1830 г. он начал работать у Э. Митчерлиха и по его настоянию поступил в Берлинский университет. Переехав в 1833 г. в Петербург, занял скромную должность химика на предприятии приготовления искусственных минеральных вод. Будучи активным и трудолюбивым исследователем, он был избран адъюнктом Академии наук (1838), а затем академиком (1844). С этого времени работал в академической лаборатории и отдал много сил и энергии развитию науки и промышленности России. Он оказывал содействие молодым русским химикам, в частности Д. И. Менделееву.

Основной заслугой Г. Гесса в области науки следует признать его термохимические исследования и открытие законов термохимии. В связи с идеей, что выделяющаяся при реакциях теплота должна подчиняться закону кратных отношений, Г. И. Гесс начал исследование тепловых эффектов реакций и в 1840 г. открыл известный закон «постоянства сумм тепла». Он сформулировал также закон термонейтральности, установив, что наиболее сильные основания выделяют при реакциях нейтрализации наибольшее количество теплоты. Таким образом к середине XIX в. в Академии наук и в высших учебных заведениях Петербурга стали появляться научные работы по химии.

ЗАРОЖДЕНИЕ КАЗАНСКОЙ ШКОЛЫ ХИМИКОВ

В первые годы существования Казанского университета преподавание химии в нем было поставлено неудовлетворительно. Только в 30-х гг. была построена химическая лаборатория университета, и с 1837 г. кафедру химии занял К. К. Клаус.

Карл Карлович Клаус (1796—1864) в детстве потерял родителей и с 14 лет стал аптекарским учеником в Петербурге. Упорным трудом он приобрел достаточно широкие знания по химии и фармации и в 1817 г. получил звание аптекаря. Некоторое время затем работал в Саратове, а с 1821 г. открыл свою аптеку в Казани. С 1831 г. он, работая в Дерпте, сдал экзамен за университетский курс и вскоре защитил магистерскую диссертацию; вернувшись в Казань, занял здесь кафедру химии.

Еще до его возвращения в Казань совет университета поручил преподавание химии талантливому ученому-астроному Н. Н. Зинину. Вместе с Зининым Клаус принялся за оборудование лаборатории в специально построенном здании. Здесь с 1838 г. К. Клаус начал свои исследования. Еще ранее он заинтересовался изучением состава платиновых остатков (с монетного двора). После тщательного и кропотливого исследования ему удалось в 1844 г. открыть в них новый элемент — рутений.

Деятельность К. Клауса в Казани продолжалась до 1852 г., когда он был избран профессором фармации Дерптского университета. В 1864 г. К. Клаус стал членом-корреспондентом Академии наук.



Карл Карлович Клаус (1796—1864)

Несмотря на то что К. Клаус не имел учеников, за исключением А. М. Бутлерова, заслуга его в зарождении Казанской школы химиков несомненна. Тематика его исследований, посвященных изучению природных богатств России, настойчивость, с которой он выполнял эти работы, нашли живой отклик и подражание у студентов, занимавшихся естествознанием. Своим открытием рутения К. Клаус впервые привлек внимание ученого мира Европы к далекой и почти неизвестной Казани.

В дальнейшем Казанская химическая лаборатория получила еще более широкую известность благодаря деятельности плеяды выдающихся химиков-органиков, составивших Казанскую химическую школу. Первое место среди них принадлежит Н. Н. Зинину.

Николай Николаевич Зинин (1812—1880) родился в Закавказье. Потеряв в детстве родителей, он воспитывался у дяди в Саратове и здесь окончил гимназию. В 1830 г. он поступил на математическое отделение философского факультета Казанского университета. Благодаря своим выдающимся способностям по окончании университета Н. Зинин был оставлен при нем в качестве преподавателя механики, математики и астрономии. В 1835 г. в связи с отсутствием в Казани преподавателя химии ему было поручено чтение «чистой химии». В следующем году он защитил магистерскую диссертацию по химии и вскоре был командирован «для усовершенствования в науках» за границу на два года. Бо́льшую часть этого времени Н. Зинин посвятил исследованиям в Гиссенской лаборатории Ю. Либиха. В 1841 г. он вернулся в Казань и вскоре защитил докторскую диссертацию «О соединениях бензоила и об открытых новых телах, относящихся к бензоиловому ряду».

Н. Н. Зинин вскоре был назначен профессором химической технологии (профессором химии был К. К. Клаус), но преподавал химические дисциплины. В 1845 г. его избрали ординарным профессором химической технологии, но, видимо, желая посвятить себя целиком «чистой химии», он перешел в 1847 г. в Медико-хирургическую академию в Петербурге.



Николай Николаевич Зинин (1812—1880)

Еще работая в лаборатории Ю. Либиха, Н. Н. Зинин выполнил несколько крупных исследований. В 1839 г. он сообщил о способе превращения горькоминдального масла в бензоин. В следующем году появилась работа Н. Н. Зинина о продуктах разложения горькоминдального масла (бензойного альдегида). Было изучено превращение амигдалина в бензальдегид, получение бензоина, окисление бензоина в бензоиловую кислоту и т. д. Эти исследования он обобщил в своей докторской диссертации.

По возвращении в Казань Н. Н. Зинин не смог продолжать

эту работу в связи с невозможностью получить горькоминдальное масло. Его внимание привлекли ароматические нитросоединения незадолго перед тем описанные О. Лораном и Э. Митчерлихом. Изучение превращений этих соединений и привело Н. Н. Зинина к открытию в 1842 г. знаменитой реакции восстановления нитросоединений в амины. В 1843 г. он описал превращение *м*-динитробензола в *м*-фенилендиамин, а также восстановление бензоила в дезоксибензоил. Вскоре появилось сообщение о новом методе получения бензидина из азобензола, а также азоксибензола из нитробензола.

В Петербурге Н. Н. Зинин вел исследования производных бензойного альдегида, а также продуктов превращения мочевины. В 60-х гг., когда начался период расцвета химических исследований в России, Н. Н. Зинин стал одной из центральных фигур среди русских ученых. Он содействовал росту молодых русских химиков, в особенности А. М. Бутлерова и Д. И. Менделеева. Учеником Н. Н. Зинина в Петербурге был А. П. Бородин (1833—1887), широко известный и как выдающийся химик, и как гениальный композитор. Н. Н. Зинин был первым президентом Русского химического общества, основанного в 1868 г.

Исследования в области органической химии, начатые Н. Н. Зининым в Казани и в Петербурге, получили развитие в трудах ученых Казанской химической школы (А. М. Бутлерова и его учеников — А. Н. Попова, В. В. Марковникова, А. М. Зайцева и др.). Представители Казанской школы химиков вскоре заняли кафедры химии в различных научных центрах.

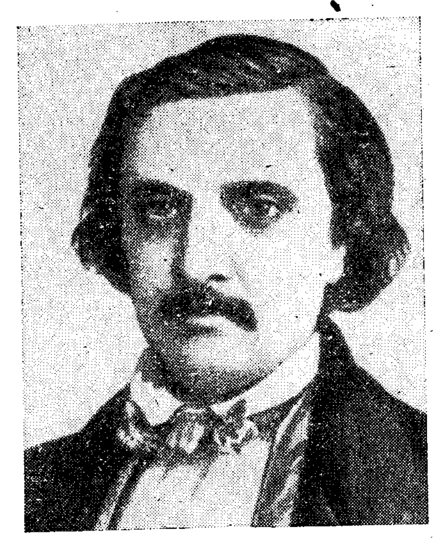
Такова в кратких чертах картина состояния химии в России в первой половине XIX столетия. В этот период происходило постепенное накопление сил для расцвета химии в России.

ГЛАВА XV.

РЕФОРМЫ ЖЕРАРА И ЛОРАНА. УНИТАРНАЯ ТЕОРИЯ

Ш. ЖЕРАР И ЕГО «ЭКВИВАЛЕНТЫ»

В начале 40-х гг. электрохимическую теорию Берцелиуса большинство химиков не признавали. Однако вместо нее не было предложено какой-либо другой общей теории. В связи с этим наступил период разочарования, многие ученые стали считать невозможным создание общих представлений, которые бы охватывали всю химию, подобно электрохимической системе. В то же самое время они встречали скептически появление новых научных концепций по отдельным частным вопросам. Поэтому ни одна из них не получала общего признания и быстро сходила со сцены. И все же некоторые из предлагавшихся теорий, как ока-



Шарль Фредерик Жерар (1816—1856)

залось в дальнейшем, содержали в себе ценные элементы обобщений. Особенно большое значение принадлежит теоретическим идеям Ш. Жерара и О. Лорана.

Шарль Фредерик Жерар (1816—1856) — французский химик, получил начальное химическое образование в Карлсруэ и Лейпциге. В 1834 г. он работал на фабрике белил в Страсбурге, принадлежавшей его отцу. В 1836 г. он некоторое время вел исследования в Гиссенской лаборатории Ю. Либиха и вновь вернулся в Страсбург. Осенью 1838 г. Ш. Жерар отправился в Париж и работал у Ж. Дюма, посещая лекции в Сорбонне. В 1841 г., получил степень доктора, он занял место профессора в Монпелье, где работал до 1848 г. Здесь Ж. Жерар написал и опубликовал две книги: «Введение в органическую химию» и «Введение в изучение химии по унитарной системе».

В 1843 г. Ш. Жерар познакомился с О. Лораном, и с этого времени началась их исключительно плодотворная совместная работа, прервавшаяся смертью О. Лорана. С 1845 г. Ш. Жерар и О. Лоран издавали обзорный журнал «Отчеты о работах по химии» (в противовес «Годичным обзорам по химии» Я. Берцелиуса). В 1848 г. Ш. Жерар снова в Париже, где он принимает участие в революционных выступлениях. Он хотел найти здесь подходящее место для работы, но Ж. Дюма всячески противодействовал Ш. Жерару и его другу О. Лорану. Несмотря на неудачи и тяжелое материальное положение, Ш. Жерар продолжал напряженную исследовательскую работу совместно с О. Лораном.

Идеи Жерара и Лорана о конституции органических соединений подвергались жесточайшей критике, особенно со стороны Я. Берцелиуса, Ю. Либиха и Ж. Дюма. Только после 1855 г. они приобрели некоторую популярность, главным образом среди молодых химиков. Ш. Жерар переехал в Страсбург, заняв здесь кафедру химии. Его материальное и общественное положение улучшилось. Он был избран членом-корреспондентом Парижской академии и Лондонского химического общества.

Деятельность Ш. Жерара неотделима от деятельности О. Лорана. Они как-бы дополняли друг друга. «Лоран был силен своим аналитическим гением и способностью классифицировать явления, Ш. Жерар же в высшей степени обладал гением обобщения»[1].

Первые выступления Ш. Жерара по основным проблемам органической химии относятся к началу 40-х гг., когда электрохимическая теория фактически уже потеряла свое значение. Ее применяли только в неорганической химии. В это время

[1] Вурц А. (Вюрц). История химических доктрин от Лавуазье до настоящего времени. Спб., 1869, с. 41.

вновь наметилось разграничение между обоими разделами химии, что, естественно, приводило к недоразумениям. Атомные массы Я. Берцелиуса стали подвергаться сомнениям. Ученые пользовались эквивалентами в различном значении этого понятия: соединительные веса, равнозначные количества вещества (например, в реакциях замещения).

В обстановке такой путаницы Ш. Жерар выступил в Парижской академии с сообщением «Исследование о химической классификации органических веществ». В этом докладе был поставлен вопрос о величине эквивалентов водорода, углерода и кислорода. Он указал на тот факт, что вода и углекислый газ, выделяемые при органических реакциях, образуются всегда в количестве двух и вообще четного числа эквивалентов. Так, вместо H_2O выделяется обычно H_4O_2 и т. д. Согласно Ш. Жерару, это объясняется либо ошибками в величине эквивалентов воды и углекислого газа, либо, что наиболее вероятно, ошибками в принятых эквивалентах углерода и кислорода.

Ш. Жерар предложил принять половинные эквиваленты для органических веществ и соответственно исправить их формулы, а также уточнить атомные массы углерода, кислорода и серы (при $H=1$ он принял $O=16$ и $S=32$). Ш. Жерар исправил также эквиваленты серебра, свинца и щелочных металлов, но для щелочноземельных и некоторых других металлов он оставил вдвое меньшие эквиваленты. Такая непоследовательность усугублялась и тем обстоятельством, что Ш. Жерар считал равнозначными термины «атом», «эквивалент» и «объем». Он предпочитал терминам «атомный вес» и «молекулярный вес» термины «эквивалент» или «пропорциональное число».

Пользуясь также понятием «объем», Ш. Жерар сопоставлял отношения объемов при сравнении эквивалентов. Я. Берцелиус, как и Ж. Дюма, рассчитывал атомные массы органических веществ (молекулярные массы), исходя из предположения, что «атомный вес» пропорционален массе двух объемов этого вещества в газообразном состоянии, причем за единицу такого «двухобъемного веса» принимали массу «двойного атома» водорода. В дальнейшем, однако, этот принцип был нарушен и формулы многих органических веществ выводили, исходя из массы четырех объемов вещества (четырехобъемные формулы). Примером четырехобъемных формул Берцелиуса может служить уксусная кислота $C_4H_8O_4$; спирт $C_4H_{12}O_2$, аммиак N_2H_6, соляная кислота H_2Cl_2 и др. Наряду с такими формулами Я. Берцелиус применял и двухобъемные формулы, например воды H_2O, углекислого газа CO_2, эфира $C_4H_{10}O$ и др. Этот разнобой в написании формул можно объяснить приверженностью Я. Берцелиуса к электрохимической теории и теории радикалов.

Ш. Жерар сделал решительную попытку устранить создавшуюся путаницу. Он стал пользоваться законом Авогадро, однако, не упоминая его имени в своих сообщениях. Ш. Жерар при-

нял в результате этого двухобъемные формулы, что дало возможность правильно определить атомные массы элементов.

Новые атомные массы Ш. Жерара (1843) в большинстве случаев совпадали с атомными массами Я. Берцелиуса. Но несмотря на это, Я. Берцелиус характеризовал принципы Ш. Жерара как бессмыслицу и даже не нашел нужным упомянуть о них в своем журнале «Годичные очерки».

КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ (ПО ЖЕРАРУ)

За три года до выступления в Парижской академии наук Ш. Жерар опубликовал работу, в которой излагал теорию остатков. В основе этой теории лежала мысль, что с принятием унитарной системы (противопоставленной дуалистической) полностью отвергается само существование радикалов как органических атомов. Между тем понятие «радикал», если его лишить значения, придававшегося ему электрохимической теорией, оказывается существенным для понимания химических процессов.

Теория остатков отвергает объяснение образования органических соединений из двух электрически противоположно заряженных частей. По Жерару, при взаимодействии двух органических веществ всегда получается простое неорганическое соединение, например вода. Одновременно оставшиеся комплексы атомов обоих веществ — остатки соединяются друг с другом, так как не могут существовать в свободном виде. Так, при реакции взаимодействия бензола с азотной кислотой:

$$C_6H_6+HONO_2=H_2O+C_6H_5NO_2$$

выделяются атомы водорода и кислорода, образующие воду. Остатки же обоих веществ соединяются, образуя нитробензол — парное вещество. В отличие от сторонников теории радикалов Ш. Жерар не считал остатки (те же радикалы) атомами органических веществ, а лишь мнимыми образованиями, которые не могут существовать в свободном виде. Теория остатков представляла собой важную часть системы новой химии, которую Ш. Жерар разрабатывал. Эта система, по мнению ученого, должна была дать основу для рациональной классификации органических веществ. Ш. Жерар был противником теории радикалов, поэтому решительно отказался принять в качестве основы классификации рациональные (дуалистические) формулы. При этом он считал невозможным установить строение органического сложного атома. В дальнейшем он утверждал, что можно знать точно лишь прошлое и будущее вещества (его состав до и после реакции).

Принцип классификации органических веществ Ш. Жерар определил своеобразным выражением — «лестница сгорания». Верхние ступени такой лестницы заняты наиболее сложными веществами. На более низких ступенях размещены вещества, полученные из наиболее сложных путем сгорания, т. е. отнятия

углерода и водорода в виде воды и углекислого газа. Каждая ступень лестницы соответствует соединениям с различным числом атомов углерода в убывающем порядке. Соединения с одинаковым числом атомов углерода, помещенные на каждой ступени, Ш. Жерар назвал «семействами» (фамилиями). Оказалось, что в одних и тех же семействах объединены вещества с различными химическими свойствами, например этиловый эфир и масляная кислота оказались на одной ступени.

Такая классификация веществ, однако, дала возможность увидеть на разных ступенях лестницы вещества с одинаковыми свойствами, т. е. установить гомологические ряды. Идея гомологии в то время не была уже совершенно новой. В 1842 г. Якоб Шиль высказал идею, что радикалы алкоголей (он был сторонником теории радикалов) образуют правильный ряд, каждый из членов которого отличается на группу $C_2H_2(R)$ (при $C=6$):

RH	метил
2RH	этил
3RH	глицерин
4RH	?
5RH	амил
....	
16RH	цетил
24RH	церозил и т. д.

Через некоторое время Ж. Дюма показал, что подобный ряд образуют жирные кислоты. Исходя из маргариновой кислоты $C_{34}H_{68}O_2$, отнимая у нее эквивалент $C_2H_2(CH_2)$, Ж. Дюма получил формулы жирных кислот (до муравьиной кислоты).

Заслуга Ш. Жерара состоит в том, что он обобщил эти отдельные факты и на основе «лестницы сгорания» установил (1843) существование гомологических рядов[1]. Несколько позднее он ввел понятие «гетерологические ряды», в которых объединяли вещества, получающиеся друг из друга путем замещения, например этиловый спирт, хлористый этил, этиламин, уксусная кислота и т. д. Изологическими соединениями он считал вещества, входящие в различные гетерологические ряды, но обладающие одинаковыми химическими свойствами. Классификация Ш. Жерара позволила предсказать существование многих неизвестных еще веществ, которые действительно в дальнейшем были открыты. Эта классификация, усовершенствованная совместно с О. Лораном, внесла определенный порядок в органическую химию, которую Ф. Вёлер в одном из писем к Я. Берцелиусу характеризовал как дремучий лес.

---

[1] От греческого слова «гомологос» — согласующийся («гомос» — один и тот же).

Пожалуй, только лишь один О. Лоран мог правильно понять и оценить значение новых идей Ш. Жерара в то время. Однако О. Лоран не принял безоговорочно всех утверждений Ш. Жерара. В 1845—1846 гг. он критиковал мысль Ш. Жерара о равнозначности понятий «атом», «молекула» и «объем». Он указывал, что не все простые вещества могут считаться эквивалентными друг другу. Так, существует эквивалентность между кислородом, серой, селеном и теллуром. Эквивалентны между собой водород, хлор, бром и некоторые металлы. Но представители обеих групп не равнозначны друг другу. Позднее он дал определение понятия «эквивалент»: эквивалент — это количество простого вещества, которое при замещении другого простого вещества играет его роль.

О. Лоран критиковал классификацию Ш. Жерара. Он советовал ему придерживаться гомологии и теории типов. Критике подвергся и «объемный принцип» сравнения органических веществ. Очевидно мысль о связи между атомами и объемами занимала О. Лорана и раньше. В начале 1845 г. он предложил при изображении химических реакций уравнениями пользоваться обозначениями половинных объемов эквивалентов простых тел (например, $^1/_2$ H, $^1/_2$ Cl, $^1/_2$ 2HO и т. д.). В сентябре 1845 г. он пришел к выводу о существовании молекул простых тел. Водород, хлор, азот, металлы, по его мнению, имеют двухатомные молекулы.

В конце 1846 г. О. Лоран выступил с новой статьей, в которой обобщались его прежние выводы. Он предложил выражать состав простых и сложных тел через одинаковые объемы и пришел к формулам газообразных простых тел: для кислорода — O_2, для водорода — H_2, для хлора — Cl_2 (при условии, если принять их формулы двухобъемными). О. Лоран допускал, что молекулы таких простых веществ при реакциях делятся на две части, которые он называл атомами. Их взаимодействие он рассматривал по следующей схеме:

$$(HH) + (ClCl) = (HCl) + (HCl)$$

Двухатомным составом молекул О. Лоран объяснял и повышенную активность веществ в момент распада на атомы.

Выводы О. Лорана, принятые Ш. Жераром, сделали систему новой химии Ш. Жерара более совершенной и последовательной.

УНИТАРНАЯ СИСТЕМА И ЕЕ ОЦЕНКА ХИМИКАМИ

В 1848 г. вышла небольшая книга Ш. Жерара — «Введение в изучение химии по унитарной системе»[1]. В ней последовательно изложены новые теоретические представления. В противовес электрохимической дуалистической системе Берцелиуса Ш. Жерар рассматривал вещества как унитарные образования (цельные, неделимые). Важнейшим положением книги следует признать четкое разграничение понятий «атом», «молекула», «эквивалент» (Ш. Жерар называл атомные веса пропорциональными числами, а молекулы иногда обозначал словом «частица»).

Он писал: «Важно установить различие между словами атом и частица, потому что их часто смешивают в сочинениях по химии. Атом неделим, но он и не существует в отдельном состоянии; частица есть группа атомов, держащихся вместе притяжением материи. Эта группа делима нашими химическими и механическими средствами, но только до известной степени; частица должна состоять по меньшей мере из двух атомов»[1].

Понятие об эквиваленте у Ш. Жерара также строго и определенно. Он указывает, что некоторые простые тела, в частности металлы, имеют несколько эквивалентов. Отсюда следует, что эквивалентные веса (массы) нельзя применять вместо атомных весов (масс).

Новые представления Ш. Жерара и О. Лорана были встречены ведущими химиками враждебно. Я. Берцелиус, Ю. Либих и некоторые другие ученые искали в теоретических взглядах Ш. Жерара и О. Лорана слабые места и, основываясь на замечаниях частного характера, пытались опорочить всю новую систему химии. Я. Берцелиус, электрохимическая теория которого подверглась разгрому, систематически выступал против О. Лорана и Ш. Жерара, обвиняя их в полном искажении научных доктрин, в стремлении поколебать фундаментальные основы химии, доведя их до абсурда. Подобные же обвинения высказывал и Ю. Либих. Однако в своей критике он руководствовался в данном случае не столько научными интересами, сколько личным самолюбием. О. Лоран и Ш. Жерар осмелились исправить некоторые формулы, предложенные Ю. Либихом, показали, что открытый им меллон не является индивидуальным веществом. Критика Ю. Либиха была полна нападок, высказанных к тому же в оскорбительной форме. Такая критика вызвала даже возмущение у Я. Берцелиуса. Ознакомившись с ответом О. Лорана и Ш. Жерара Ю. Либиху, Берцелиус заметил: «Жаль, что Жерар и Лоран не обругали в письме Ю. Либиха еще более сильно; ибо теперь, как это ни больно, они одерживают над ним верх. Этого я не желаю по крайней мере Жерару»[2].

Прошло не более десяти лет со времени появления основных сочинений Ш. Жерара и О. Лорана, как их идеи были признаны большей частью химиков. Признание началось с сочувственных

[1] Жерар Ш. Введение к изучению химии по унитарной системе. М., 1858, с. 32.

[1] Жерар Ш. Введение к изучению по химии по унитарной системе. М., 1858, с. 33.
[2] Цит. по кн.: Гьельт Эдв. Указ. соч., с. 101.

9 Заказ № 4541

выступлений молодых химиков (среди которых можно назвать Ф. Малагути[1] и О. Кагура[2]). Еще при жизни Я. Берцелиуса Ф. Малагути писал Ш. Жерару: «Пусть кричат, а Вы — счастливый вам путь! Я убежден, что те, которые осуждают вашу оппозицию Берцелиусу, разделяют в действительности ваши воззрения, но они не решаются признаться в этом. Кто сгибал спину 30 лет, тот не может выпрямиться»[3].

Сам Ш. Жерар был уверен в справедливости своих взглядов. Он предвидел эту победу, правда, лишь через тридцать лет. Полное признание идей Ш. Жерара и О. Лорана пришло в результате новых крупных открытий, подтвердивших их справедливость. Дальнейшее развитие теоретических представлений в химии происходило на основе атомно-молекулярного учения, основа которого была заложена работами ученых-друзей Ш. Жерара и О. Лорана.

ГЛАВА XVI.

НОВАЯ ТЕОРИЯ ТИПОВ. ЗАРОЖДЕНИЕ УЧЕНИЯ О ВАЛЕНТНОСТИ. ТОРЖЕСТВО МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ

НОВАЯ ТЕОРИЯ ТИПОВ ЖЕРАРА

В середине XIX в. пользовалась признанием теория замещения, которая стала основой унитарной теории. В то же время многие химики руководствовались еще теорией радикалов. Вскоре стало очевидным, что унитарная система вовсе не исключает признания радикалов, правда, в ином понимании, сравнительно с радикалами Я. Берцелиуса и Ю. Либиха.

Радикалы вновь приобрели значение в теории типов. В начале 50-х гг. Ш. Жерар высказал идею, что конституцию всех органических соединений возможно свести к четырем типам простейших неорганических соединений: водорода, хлороводорода, воды и аммиака: HH, HCl, HOH, NHHH.

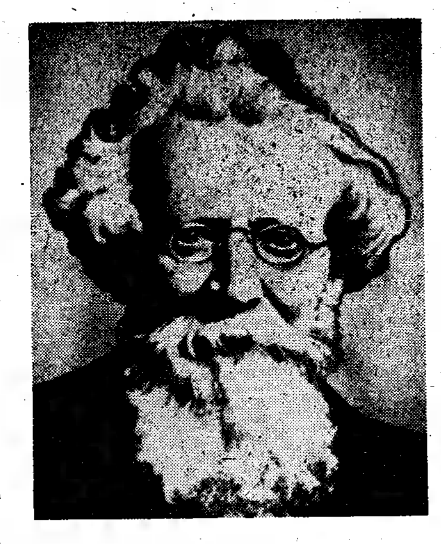
К типу водорода он отнес углеводороды, изображавшиеся в то время особым образом (например, метан CH_3H), кислоты, альдегиды и др.; к типу хлороводорода были отнесены хлорпроизводные; к типу воды — кислородные соединения (спирты, эфиры и др.), наконец, к типу аммиака — амины. Ш. Жерар не придавал своей теории абсолютного значения и использовал типы лишь при обобщении установленных фактов. Он исходил

---

[1] *Фаустино Мариано Малагути* (1802—1878) — политический эмигрант из Италии, работавший в Париже ассистентом у Пелуза в лаборатории Гей-Люссака.

[2] *Огюст Анри Кагур* (1813—1891) был директором Парижского монетного двора, а с 1871 г. — профессором Политехнической школы. Им открыто несколько новых органических соединений, в том числе амиловый алкоголь.

[3] Цит. по кн.: Гьельт Эдв. Указ. соч., с. 101.



Август Вильгельм Гофман (1818—1892)

из своей теории остатков, рассматривая эти остатки как группы атомов, которые замещают водородные атомы в типических молекулах, построенных, например, по типу воды и т. д. Тем самым он ввел радикалы, но уже не в смысле сложных органических атомов.

Теория типов Ш. Жерара была экспериментально подтверждена исследованиями, выполненными еще в конце 40-х гг. В 1849 г. А. Вюрц[1] открыл жирные амины и обратил внимание на их сходство с аммиаком. Изображая аммиак как гидрамид NH_2H, он показал, что могут существовать построенные по его типу метиламид и этиламид (NH_2CH_3 и $NH_2C_2H_5$). Вскоре эти соединения стали называть аминами.

А. Гофман[2] подтвердил и широко развил выводы А. Вюрца. Он показал, что в аммиаке может быть замещен не только один, но и два и даже все три водорода. Ему удалось также получить из анилина метиланилин, этиланилин, диэтиланилин, метилэтиланилин и другие различные замещенные аммиака. Эти соединения оказались сходными с аммиаком. Все выводы А. Вюрца были блестяще подтверждены и развиты.

А. Гофман получил также аммонийные основания, в частности тетраметиламмоний. Существование таких соединений он предвидел по аналогии со смешанными аминами.

---

[1] *Шарль Адольф Вюрц* (1817—1884) получил медицинское образование. Некоторое время работал у Ю. Либиха в Гиссене и у Ж. Дюма в Париже. В 1853 г. он заместил Ж. Дюма на кафедре химии в Медицинской школе, вскоре занял кафедру на медицинском факультете в Сорбонне. А. Вюрц был сторонником идей Ш. Жерара и выступал, в частности, в защиту О. Лорана и Ш. Жерара от нападок Г. Кольбе. Его исследования разнообразны. После получения первичных аминов (1849) он предложил способ выделения углеводородов действием натрия на галоидалкилы (1855). В следующем году он получил этиленгликоль. Ему принадлежит также открытие фенола, холина и других соединений. Им описана альдольная конденсация (независимо от А. П. Бородина).

[2] *Август Вильгельм Гофман* (1818—1892) был ассистентом у Ю. Либиха, затем доцентом в Бонне. В 1845 г. стал профессором Химического колледжа в Лондоне, где был также президентом Лондонского химического общества. Вернувшись на родину, основал Немецкое химическое общество (1868). Под впечатлением реакции Н. Н. Зинина обстоятельно изучал превращения анилина, исследовал состав каменноугольной смолы и выполнил ряд синтезов.

Возможность образования соединений, построенных по типу воды, была экспериментально подтверждена У. Вильямсоном[1] в 1850 г. Исходя из алкоголята калия, он предпринял попытку получить высшие гомологи спиртов, действуя на алкоголят иодистым этилом. При этом, к своему удивлению, он получил не спирт, а обыкновенный эфир. В то время многие химики поддерживали старый взгляд, что спирт является гидратом эфира $C_4H_{10}O \cdot H_2O$, и соответственно этому изображали алкоголят $C_4H_{10}O \cdot KO$ (при $C=6$, $O=8$). Между тем О. Лоран и Ш. Жерар рассматривали эти продукты как производные воды с замещенным водородом:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ K \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$$

У. Вильямсон поставил контрольные опыты и подтвердил правильность такого изображения, получив смешанные эфиры $CH_3OC_2H_5$ и $C_5H_{11}OC_2H_5$. Этим результатом было окончательно подтверждено, что простые эфиры содержат два спиртовых радикала.

Продолжая свои исследования, У. Вильямсон доказал, что не только эфиры и спирты, но и кислоты принадлежат к типу воды. В дальнейшем к типу воды были отнесены и многоосновные кислоты, которые У. Вильямсон причислял к удвоенному и утроенному типу воды:

$$\left.\begin{matrix} SO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} PO \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$$

серная кислота фосфорная кислота

Этими исследованиями положено начало концепции о кратных типах, на основе которой М. Бертло пришел к заключению, что глицерин относится к этиловому спирту так же, как фосфорная кислота к азотной кислоте. Этот вывод был доказан им экспериментально (1854) и стал также основой гипотезы, высказанной А. Вюрцем, что если существуют одноатомные и трехатомные спирты, то должен быть открыт и двухатомный спирт. Действительно, вскоре ему удалось получить гликоль (1856). Таким образом, было установлено существование спиртов трех классов, изображавшихся согласно теории типов (кратных):

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$$

алкоголь гликоль глицерин

[1] *Уильям Александер Вильямсон* (1824—1904) изучал химию в Гейдельберге у Л. Гмелина, работал он и у Ю. Либиха. После переезда семьи в Париж в течение 1846—1849 гг. работал в собственной лаборатории. В 1849 г. стал профессором в Университетском колледже в Лондоне. В 1850—1855 гг. выполнил свои главные исследования. В 1887 г. он вышел в отставку.

Все эти открытия Ш. Жерар встретил с большим удовлетворением. Они подтверждали его учение о типах. Вместе с тем они побудили его экспериментально исследовать остатки — продукты взаимодействия кислот и их производных. Кроме того, Ш. Жерар осуществил и другие реакции и смог добавить к типам воды и аммиака типы водорода и хлороводорода.

Теория типов Ш. Жерара получила полное экспериментальное доказательство. Она оказалась плодотворной для дальнейшего развития представлений о конституции. Эта теория приводила к выводу о различной значности (способности к замещению одного или нескольких эквивалентов) радикалов-остатков.

ВОЗНИКНОВЕНИЕ УЧЕНИЯ О ВАЛЕНТНОСТИ

У Ш. Жерара и О. Лорана были принципиальные противники, пытавшиеся на основе собственных исследований утверждать в химии теоретические взгляды, противоположные теории типов. К числу их относились прежде всего А. Кольбе[1] и Э. Франкланд[2]. Оба они, по крайней мере, в начале своей деятельности, были последователями Я. Берцелиуса, выступали в защиту теории радикалов и, прибегая к хитроумным объяснениям, пытались спасти электрохимическую теорию. Так, А. Кольбе, объясняя способность водорода в соединениях замещаться хлором, приписывал водороду особые свойства, отличающиеся от свойств обычных электроположительных элементов.

Взгляды А. Кольбе хорошо подтверждаются его собственным высказыванием в защиту электрохимической теории: «Было бы безответственным, если бы мы, не имея ничего лучшего, решили из-за одного трудно объяснимого факта выкинуть за борт теорию, которая так долго служила нам верным руководителем в труднейших областях органической химии и предохраняла нас от заблуждений Лоран-Жераровского свода законов...»[3].

Подобно А. Кольбе, Э. Франкланд тоже стремился воскресить теорию радикалов, пытался получить (1852) свободные радикалы (атомы органических веществ). С этой целью он воспользовался реакцией:

$$C_4H_5I + Zn = ZnI + C_4H_5$$

[1] *Адольф Вильгельм Герман Кольбе* (1818—1884) был учеником Ф. Вёлера. С 1842 г. был ассистентом у Р. Бунзена, а с 1845 г. вел исследования в Лондоне по взрывным свойствам смесей газов для каменноугольной промышленности. Вернувшись в 1847 г. в Германию, он некоторое время занимался научно-литературной деятельностью, а с 1851 г. занял кафедру как преемник Р. Бунзена в Гейдельберге. В 1865 г. перешел в Лейпцигский университет и руководил здесь занятиями студентов и практикантов.

[2] *Эдуард Франкланд* (1825—1899) начал деятельность помощником аптекаря. Более основательно он изучал химию в Лондоне (Музей экономической геологии) под руководством Л. Плайфера. Вместе с А. Кольбе перешел в лабораторию Бунзена в Марбурге. Возвратившись в Англию, был учителем, а затем профессором в Манчестере. С 1857 г. стал преемником А. Гофмана в Варфоломеевском госпитале и в Горной школе, где работал до 1885 г.

[3] Цит. по кн.: Гьельт Эдв. Указ. соч., с. 134.

Полученное соединение (углеводород) он рассматривал как свободный этил (при C=6), в действительности же это был бутан C_4H_{10}. Объяснение Э. Франкланда в то время не встретило возражений. Для самого же Э. Франкланда полученный результат казался неопровержимым доказательством существования свободного этила. Изучая более подробно эту реакцию, Э. Франкланд обнаружил еще один продукт— цинкэтил, вызвавший особый интерес у химиков:

$$C_4H_5I + 2Zn = ZnI + ZnC_4H_5$$

Открытие этого металлоорганического соединения, впоследствии сыгравшего большую роль в развитии органического синтеза, принесло Э. Франкланду известность. Между тем конституция вещества, не содержащего кислорода, не могла быть объяснена с точки зрения электрохимической теории (радикал и металл заряжены электроположительно). Э. Франкланд оказался вынужденным отказаться от электрохимической теории. Изучая химические свойства металлоорганических соединений, он обнаружил, что металлы в таких соединениях проявляют определенную «емкость насыщения». Так, мышьяк способен давать трехокись и пятиокись. Поэтому радикал какодил $As(C_2H_3)_2$ (при C=6) может присоединять либо один, либо три атома кислорода:

$$As\begin{cases} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ O \end{cases} \qquad As\begin{cases} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ O \\ O \\ O \end{cases}$$

окись какодила

какодиловая кислота

На этой основе Э. Франкланд стал рассматривать неорганические соединения металлов, построенными по особому типу металлоорганических соединений. Он четко высказал свои новые взгляды относительно «емкости насыщения» элементов: «При рассмотрении формул неорганических химических соединений даже поверхностному наблюдателю бросается в глаза господствующая в этих формулах симметрия. Особенно соединения азота, фосфора, сурьмы и мышьяка обнаруживают тенденцию этих элементов образовывать соединения, в которых содержится три или пять эквивалентов других элементов: именно при этих отношениях имеет место наиболее полное насыщение сродства этих тел. С отношениями эквивалентов 1 : 3 мы имеем соединения: NO_3, NH_3, NI_3, PO_3, PH_3, PCl_3, SbO_3, $SbCl_3$, AsO_3, AsH_3, $AsCl_3$ и др., а с отношением эквивалентов 1 : 5 — NO_5, NH_4O, NH_4I, PO_5, PH_4I и др. Не предполагая создавать гипотезу о причине этой

однородности в группировке атомов, я все же считаю совершенно ясным из приведенных примеров, что такого рода тенденция, или закономерность, является господствующей и что сродство атомов вышеуказанных элементов всегда удовлетворяется одним и тем же числом присоединяющихся атомов, независимо от их химической природы»[1].

Таким образом, Э. Франкланд еще в 1852 г. высказал идею о валентности элементов[2], которая в то время не получила признания. Этим и объясняется, что по вопросу о приоритете установления теории валентности высказывались различные точки зрения. Автором этой теории считали А. Кекуле, причем утверждали, что Э. Франкланд в то время не был в состоянии определить истинную валентность кислорода. Действительно, из только что приведенных формул Э. Франкланда видно, что его представления о валентности кислорода и металлов неверны.

Дальнейший шаг в развитии представлений о валентности был сделан А. Кекуле (он следовал по пути, указанному Э. Франкландом). А. Кекуле установил четырехвалентность углерода. Он писал (1858): «При рассмотрении простейших соединений углерода (CH_4, CH_3Cl, CCl_4, $COCl_2$, CS_2, CO_2, CNH) бросается в глаза, что количество углерода, которое химики считают наименьшим из возможных и признают атомом, всегда связывает четыре атома одноатомного элемента, или два атома двухатомного элемента; что вообще сумма химических единиц элементов, связанных с атомом углерода, равна 4. Это приводит к тому, что углерод четырехвалентен (или четырехосновен)». В примечании он отмечает, что «углерод играет роль четырехатомного радикала и для некоторых уже известных соединений можно получить относительно простые формулы, однако более подробное обсуждение этого вопроса завело бы нас слишком далеко»[3].

Уже сама форма цитаты из сочинений А. Кекуле напоминает высказывание Э. Франкланда. В связи с этим, как справедливо отметил немецкий историк химии Э. Мейер: «...в вышеприведенном положении Кекуле никоим образом нельзя усмотреть результат какого-либо оригинального труда или самостоятельный научный шаг, тем более что четырехатомность углерода еще раньше была признана Франкландом и Кольбе и главным образом лежала в основе изысканий последнего в области конституции органических соединений»[4].

---

[1] Frankland E. On a new series of organic bodies, containing metals. Phil. Transations of the Royal Soc., p. 142, 440, 1852.

[2] Термин «валентность» предложил в 1868 г. К. Г. Вихельгауз (1842—1927). Наряду с этим были распространены термины «атомность» (Э. Франкланд), «емкость насыщения» (Э. Франкланд), «значность и степень заместимости» (У. Одлинг) и др.

[3] Кекуле А. Столетие теории химического строения. Сборник. М., 1961, с. 26.

[4] Мейер Э. История химии. Спб., 1899, с. 271.

В процессе теоретических споров как по вопросам конституции органических веществ, так и по другим основным вопросам различные школы химиков придерживались своей точки зрения. Так, рациональные формулы соединений, выражающие конституцию, писали по-разному. Например, воду изображали четырьмя формулами, а для уксусной кислоты существовало девятнадцать формул[1].

В такой сложной обстановке необходимо было ученым договориться об единстве представлений по общим вопросам химии. Одним из инициаторов созыва международного собрания был А. Кекуле, который в 1858 г., работая над учебником органической химии, столкнулся с трудностями при изложении основных положений этой науки. Осенью 1859 г. А. Кекуле встретился с К. Вельтциеном[2] и обсудил с ним идею о созыве международного собрания. Оказалось, что их поддерживают и другие химики. После этого была создана инициативная группа, которая решила собрать конгресс 3 сентября 1860 г. в Карлсруэ.

Конгресс открылся в назначенный день. На нем присутствовало 140 химиков из разных стран, в том числе семь русских[3]. На обсуждение был поставлен вопрос о различии понятий «атом», «молекула» и «эквивалент». Для подготовки предложений была создана комиссия из 30 человек, в состав которой вошли Н. Н. Зинин, Д. И. Менделеев и Л. Н. Шишков. Д. И. Менделеев, описавший в письме к А. А. Воскресенскому работу конгресса[4], выделяет среди выступавших итальянского химика С. Канниццаро и отмечает особую важность высказанных им мыслей.

Станислао Канниццаро (1826—1910) получил образование в Палермо (Сицилия) и в Неаполе. В 1847 г. принял участие в восстании в Сицилии и после его подавления эмигрировал во Францию. Он был некоторое время ассистентом у Р. Пирия (1815—1865) в Париже, затем перешел в лабораторию М. Шевреля, здесь совместно с Ф. Клоэзом опубликовал первую работу о хлористом циане и цианамиде. В 1852 г. С. Канниццаро занял кафедру физики и химии в Алессандрии (Пьемонт), в следующем году опубликовал известное исследование о действии едкого кали на бензойный альдегид (реакция Канниццаро). В 1855 г. С. Канниццаро стал профессором химии в Генуе и занимался научно-литературной деятельностью, написав, в частности, свое известное сочинение «Конспект курса химической философии» (1858). В 1860 г. он присоединился к Гарибальди в Палермо и в следующем году стал здесь профессором химии. После объединения Италии в 1870 г. С. Канниццаро перешел в Римский университет. Вскоре он был избран сенатором.

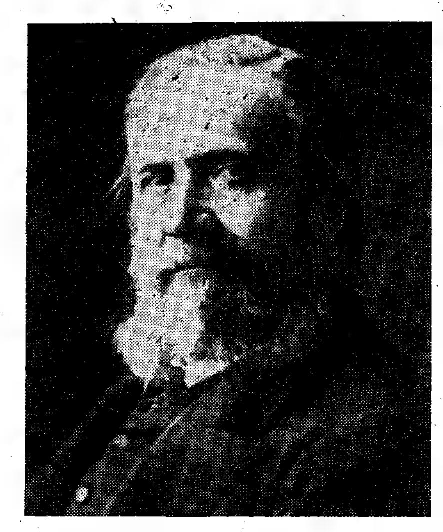
---

[1] См.: Блох М. А. «Успехи химии», 1940, т. IX, вып. 10, с. 1179.

[2] *Карл Вельтциен* (1813—1870) родился в Петербурге, был профессором и директором Политехнического института в Карлсруэ.

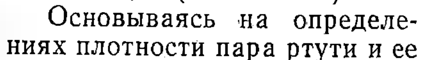
[3] Н. Н. Зинин, А. П. Бородин, Т. Лесинский, Д. И. Менделеев, Я. Натансон, В. Савич и Л. Н. Шишков.

[4] Цит. по кн.: Младенцев М. Н., Тищенко В. Е. Д. И. Менделеев, его жизнь и деятельность, т. 1. Л., 1938, с. 256.



Станислао Канниццаро (1826—1910)

В развитии теоретической химии С. Канниццаро принадлежит большая роль. Интересно отметить, что исследования по определению молекулярных масс и его строгие формулировки понятий «атом», «молекула», «эквивалент» были прежде всего следствием многолетней преподавательской деятельности. Исходя из гипотезы Авогадро и пользуясь методом определения плотности паров, он пришел к выводу о существовании молекул простых тел. Этот вывод, однако, был не нов. К нему еще раньше пришли Ш. Жерар и М. А. Годен (1804—1880).



Основываясь на определениях плотности пара ртути и ее летучих соединений, С. Канниццаро предложил удвоить атомную массу ртути сравнительно с принятой Ш. Жераром. Имея в виду аналогию соединений ртути с соединениями других металлов, он предложил также удвоить атомные массы меди, цинка и олова.

В своем сочинении «Конспект курса химической философии» С. Канниццаро обосновал необходимость изменений атомных масс ряда металлов, не только базируясь на результатах определений плотностей пара металлоорганических соединений, но и привлекая данные о валентности металлов, их способности давать соединения со спиртовыми радикалами. При этом выяснилось, что вывод А. Кекуле и некоторых других химиков о постоянной валентности металлов неверен. Оказалось, что многие металлы обладают переменной валентностью.

Основная заслуга С. Канниццаро состояла в возрождении гипотезы Авогадро и в последовательном приложении ее к определению молекулярных и атомных масс. В результате всего этого С. Канниццаро формулировал вывод: «Различные количества одного и того же элемента, содержащиеся в различных молекулах, являются целыми кратными одной и той же величины, которая входит неделимо в эти соединения и по праву называется атомом». Это положение называется законом атомов С. Канниццаро.

С этими новыми взглядами С. Канниццаро и выступил на конгрессе в Карлсруэ. «Одушевленная речь Канниццаро по справедливости была встречена общим одобрением»[1], — писал Д. И. Менделеев в своем письме А. А. Воскресенскому.

---

[1] Цит. по кн.: Младенцев М. Н., Тищенко В. Е. Д. И. Менделеев, его жизнь и творчество. Т. 1. Л., 1938, с. 256.

Конгресс путем голосования принял, что понятия «атом» и «молекула» различны. Однако не по всем вопросам на конгрессе царило единодушие. Так, выступивший с блестящей по форме речью Ж. Дюма предложил компромиссное решение по вопросу об атомных массах. Новые атомные веса он предлагал принять только для неорганических тел. Против этого выступил С. Канниццаро, и по его предложению было решено принять изменения в атомных массах независимо от того, в какой области химии они применяются.

Химический конгресс был первым в истории химии собранием ученых-химиков многих стран, на котором обсуждали и даже голосовали формулировки основных понятий химии. Основная цель конгресса — прийти к единству в определениях фундаментальных понятий химии — «атом», «молекула», «эквивалент» — была достигнута. Это означало торжество атомно-молекулярного учения, основанного Ш. Жераром и С. Канниццаро. Д. И. Менделеев неоднократно отмечал огромное значение конгресса в Карлсруэ для прогресса химии, и в частности для генезиса идеи периодического закона химических элементов.

Большое впечатление на участников конгресса произвела брошюра С. Канниццаро, в которой были изложены основы атомно-молекулярной теории. Участник конгресса, немецкий химик Л. Мейер писал впоследствии: «Я тоже получил экземпляр, который положил в карман, чтобы прочесть на обратном пути. Дома я несколько раз перечитал эту маленькую книжку и был поражен той ясностью, с которой она освещала наиболее важные спорные пункты. Мне казалось, что с моих глаз сняли повязку. Все сомнения исчезли, и их место заняло чувство спокойной уверенности. Если мне впоследствии удалось способствовать выяснению положения и успокоению страстей, я обязан этим в большой мере брошюре Канниццаро. Она, по всей вероятности, произвела подобное же впечатление и на многих других членов конгресса»[1].

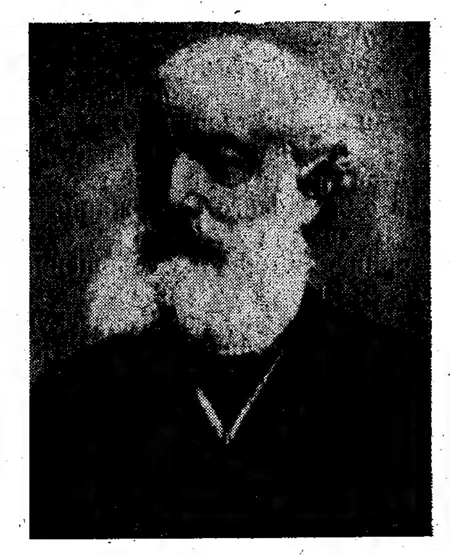
ГЛАВА XVII.

ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О КОНСТИТУЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В КОНЦЕ 50-х гг. XIX в.

Возникновение понятия валентности (атомности) в 50-х гг. явилось результатом теоретических и экспериментальных исследований многих ученых, в особенности Э. Франкланда, Г. Кольбе и А. Кекуле.

[1] Цит. по кн.: Мур Ф. Дж. История химии. М.—Л., с. 181.



Фридрих Август Кекуле (1829—1896)

Фридрих Август Кекуле (1829—1896) в студенческие годы изучал архитектуру, но в 1848 г., прослушав курс химии у Ю. Либиха в Гиссене, решил специализироваться в этой области. До 1851 г. он работал у Ю. Либиха, а затем отправился в Париж, где слушал лекции Ж. Дюма и А. Вюрца. В следующем году он, вернувшись в Германию, работал в частной лаборатории, а затем в госпитале св. Варфоломея в Лондоне. С 1856 г. он начал преподавательскую деятельность в Гейдельберге. С 1858 г. — профессор химии университета в Генте, где наряду с преподаванием развернул исследовательскую деятельность. Он написал «Учебник органической химии». С 1867 г. А. Кекуле — профессор Боннского университета.

Наиболее важными идеями А. Кекуле о конституции соединений были выводы из высказанного ранее положения о четырехатомности углерода. Рассматривая конституцию веществ, содержащих несколько атомов углерода, А. Кекуле пришел к заключению, что силы сродства атомов углерода могут быть насыщены не только путем присоединения к углероду других элементов, входящих в состав соединения, но и путем взаимного соединения атомов углерода. Речь идет о целесообразной структуре молекул органических соединений. Если соединение содержит два атома углерода, то из восьми единиц сродства этих двух атомов в простейшем случае две единицы затрачиваются на связь между атомами углерода (С—С), остальные же шесть единиц могут быть затрачены для присоединения, например, шести атомов водорода.

Взаимное расположение атомов в молекулах соединений А. Кекуле представлял как их прилегание друг к другу[1]. Это он проиллюстрировал схематическими изображениями конституции, в которых атомность (основность) изображена кружками, соединенными друг с другом. Одновременно А. Кекуле привел также случаи прямого прилегания углеродных атомов друг к другу, например при изображении метилового эфира муравьиной кислоты (он высказал идею о возможности существования двойной связи между атомами углерода).

Очевидно, что приведенные графические изображения не представляют собой структурных формул, а дают лишь некоторое приближенное понятие о связях между атомами в молеку-

[1] См.: Кекуле А. О конституции ароматических веществ. — В сб.: Столетие теории химического строения. М., 1961, с. 84, 132.

лах. А. Кекуле в то время еще не стоял на почве теории строения и не шел далее тривиальных выводов из теории атомности. Только в 1863 г., отказавшись от типических представлений, он перешел на почву теории химического строения.

Почти одновременно с появлением упоминавшейся выше статьи А. Кекуле в 1858 г. было опубликовано несколько сочинений одинакового содержания (в различных изданиях) шотландского химика А. Купера[1], озаглавленных «О новой химической теории». Автор этих сообщений работал в то время в лаборатории А. Вюрца в Париже.

Излагая «новую химическую теорию», А. Купер прежде всего критикует теорию типов Ш. Жерара, так же как и теорию радикалов. Он принимает, что атомы углерода могут соединяться друг с другом и с одинаковым числом эквивалентов хлора и водорода, кислорода и серы, причем эти элементы могут и взаимно замещаться. Атомную массу углерода он принимает $C_2 = 12$ либо $C = 12$, а атомную массу кислорода оставляет $O = 8$. Поэтому в его формулах вместо одного кислорода фигурирует два:

```
   O...OH               O——OH
  /                    /
C———H₂              C———O——OH
|                   | \
C———H₂              |  H
|                   C———H₂
C———H₂              |  /H₂
|                   | /
C———H₃              C
                     \
                      O—OH
```

бутиловый алкоголь — глицерин

Обосновывая далее свои конституционные формулы, А. Купер привлекает электрохимические представления. В статье «О новой химической теории»[2] он не сформулировал никаких оригинальных положений относительно строения органических соединений. Поэтому его формулы могут рассматриваться лишь как шаг на пути к теории химического строения.

[1] *Арчибалд Скотт Купер* (1831—1892) изучал в Глазговском университете гуманитарные науки и классическую филологию. Во время путешествия на континент в 1854—1856 гг. он заинтересовался химией, прослушал в Германии общие курсы и стал работать в частной лаборатории. Первая его работа «Исследование бензола» была успешной. В конце 1858 г. он вернулся в Шотландию и работал в Эдинбургском университете.

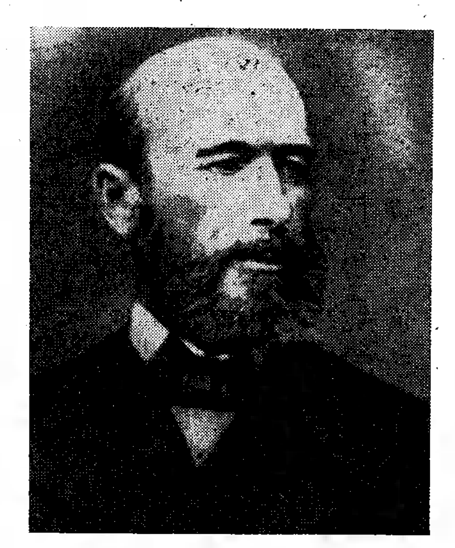
[2] См.: Купер А. О новой химической теории. — В сб.: Столетие теории химического строения. М., 1961, с. 31.

К концу 50-х гг. XIX в. были созданы главнейшие предпосылки для разработки общей теории химического строения. В 1861 г. эта теория действительно была сформулирована в своих основных положениях. Ее создателем был замечательный русский ученый А. М. Бутлеров.

Александр Михайлович Бутлеров (1828—1886) родился в г. Чистополе (Татарской АССР). В детстве он получил хорошее воспитание и знание иностранных языков. В 1844 г., по окончании гимназии, он поступил на естественное отделение физико-математического факультета Казанского университета и в первые годы студенчества увлекался биологией (энтомологией). Но в результате посещения лекций К. Клауса и Н. Н. Зинина он серьезно заинтересовался химией. Вскоре после окончания университета (1849) А. М. Бутлеров уже читал неорганическую химию, заменяя заболевшего К. Клауса. Он вскоре был оставлен при университете для подготовки к профессорскому званию. В 1850—1851 гг. А. М. Бутлеров уже читал часть курса химии, а также выполнил и защитил магистерскую диссертацию «Об окислении органических соединений», после чего со званием адъюнкта стал старшим преподавателем. Несмотря на крайнюю занятость, он представил в 1853 г. к защите докторскую диссертацию «Об эфирных маслах», которая была защищена в Московском университете (1854).

После защиты диссертации А. М. Бутлеров отправился в Петербург повидаться с Н. Н. Зининым. Об этой встрече он сам рассказал впоследствии: «Непродолжительных бесед с Н. Н. Зининым в это мое пребывание в Петербурге было достаточно, чтобы время это стало эпохой в моем научном развитии. Н. Н. указал мне на значение учения Лорана и Жерара, на только-что появившийся «Метод химии» первого и начало «Курса органической химии» второго и советовал руководствоваться в преподавании системой Жерара, Я последовал этим советам...»[1].

Летом 1857 г. А. М. Бутлеров посетил лаборатории виднейших химиков в Париже и Берлине. В это время в Париже было организовано химическое общество, и А. М. Бутлеров был избран его членом. В 1857—1858 гг. он активно участвовал в собраниях этого общества, а в феврале 1858 г. сам выступил с докладом о конституции органических соединений.



Александр Михайлович Бутлеров (1828—1886)

Вернувшись в Казань, он принялся за переоборудование лаборатории, продолжая начатое исследование реакции этилового спирта с алкоголятом натрия и иодистым натрием, в результате которого он открыл интересное соединение — иодистый метилен CH_2I_2. Действием на него окисью серебра А. М. Бутлеров получил твердый полимер формальдегид (параформальдегид), названный им триоксиметиленом, а из него — гекса-

[1] Цит. по кн.: Арбузов А. Е. Краткий очерк развития органической химии в России. М.—Л., 1948, с. 62.

метилентетрамин (уротропин). Взаимодействием триоксиметилена с известковой водой он получил сахаристый продукт, названный им метиленэтаном. В этот же период быстро развивались и теоретические представления А. М. Бутлерова о конституции органических соединений.

В 1861 г. А. М. Бутлеров вторично отправился за границу. Он вновь побывал в Германии и Франции. На очередном собрании Общества немецких естествоиспытателей и врачей в г. Шпейере 16 сентября 1861 г. он выступил со своим знаменитым докладом «О химическом строении веществ», вскоре опубликованном в печати на немецком и русском языках. В этом докладе были изложены основы теории химического строения. Возвратившись в Казань, Александр Михайлович ввел новые улучшения в преподавание химии, организовал практические занятия для студентов и привлек в качестве помощников молодых ученых (В. В. Марковникова, А. М. Зайцева, А. Н. Попова и др.). Развернувшиеся в лаборатории исследования были подчинены теперь дальнейшей разработке теории химического строения, экспериментальному подтверждению новых гипотез, вытекавших из основных положений теории. Основным его занятием в начале 60-х гг. была подготовка известного учебника «Введение к полному изучению органической химии», первый выпуск которого появился в 1864 г., а вся книга была целиком опубликована в 1866 г.

«Введение к полному изучению органической химии» стало подлинным «символом веры» теории химического строения. Уже в следующем году эта книга появилась на немецком языке, что было первым случаем перевода русского учебника по химии на иностранный язык.

В 1868 г. (будучи за границей) А. М. Бутлеров по предложению Д. И. Менделеева был избран профессором органической химии Петербургского университета. Интересен отзыв, написанный Д. И. Менделеевым в связи с этим: «Александр Михайлович Бутлеров — один из замечательных русских ученых. Он русский и по ученому образованию и по оригинальности своих трудов. Ученик знаменитого нашего академика Зинина, он сделался химиком не в чужих краях, а в Казани, где и продолжает развивать самостоятельную химическую школу. Направление ученых трудов А. М. не составляет продолжения или развития идей его предшественников, а принадлежит ему самому. В химии существует бутлеровская школа, бутлеровское направление...»[1].

Вскоре после переезда в Петербург А. М. Бутлеров был избран адъюнктом Академии наук, а затем академиком (1871). Целенаправленная научная деятельность А. М. Бутлерова в какой-то мере способствовала демократизации состава академии (в ее состав были избраны видные русские ученые).

[1] Менделеев Д. И. Соч., т. XV. Л.—М., 1949, с. 295.

Широкой и разнохарактерной была и научно-общественная деятельность А. М. Бутлерова. Он был членом многих научных обществ, выступал с публичными лекциями, читал химию на Высших женских курсах (Владимирских), принимал участие в различных ученых комиссиях и т. д. Свой доклад в Шпейере «О химическом строении веществ» он начал словами: «Ныне, после открытия массы неожиданных и важных фактов, почти все сознают, что теоретическая сторона химии не соответствует ее фактическому развитию. Теория типов, принятая теперь большинством, начинает оказываться недостаточною...»[1]. Далее, после критического обзора некоторых положений теории типов А. М. Бутлеров указывает: «...в настоящее время лишь атомность составляет определенное и неизменное свойство элементов и может служить основанием общей теории, и в самом деле, основываясь на ней, возможно, кажется, идти довольно далеко в наших научных соображениях»[2].

Отвергая затем точку зрения Ш. Жерара о невозможности судить о положении атомов внутри частицы, А. М. Бутлеров переходит к центральному положению своего доклада: «Исходя из мысли, что каждый химический атом, входящий в состав тела, принимает участие в образовании этого последнего и действует здесь определенным количеством принадлежащей ему химической силы (сродства), я называю химическим строением распределение действия этой силы, вследствие которого химические атомы, посредственно или непосредственно влияя друг на друга, соединяются в химическую частицу.

Известное правило, гласящее, что натура сложной частицы определяется натурой, количеством и расположением элементарных составных частей, я считал бы возможным покамест изменить следующим образом: химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением»[3].

В докладе А. М. Бутлеров не только впервые дает определение понятия «химическое строение», но и развивает теорию взаимных химических связей и взаимовлияния атомов внутри молекулы.

ДАЛЬНЕЙШЕЕ РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ. БОРЬБА ЗА ПРИЗНАНИЕ ТЕОРИИ

После опубликования доклада А. М. Бутлерова в Шпейере появилась работа И. Лошмидта[4]. «Химические исследования» (1861), в которой были приведены графические формулы для

[1] Столетие теории химического строения. Сборник. М., 1961, с. 46.
[2] Там же, с. 48.
[3] Там же, с. 49.
[4] *Иозеф Лошмидт* (1821—1895) — профессор физики в Вене. Он широко известен своим расчетом числа молекул газа, содержащихся в 1 $см^3$ газа (число Лошмидта).

368 соединений в своеобразном изложении (многие из них в принципе неправильные). В них большими кружками он изображал атомы углерода, маленькими кружками — атомы водорода, двумя концентрическими кружками — атомы кислорода, тремя — атомы азота и т. д. Многие из формул И. Лошмидта наглядно показывают строение простейших органических веществ. Несомненный интерес представляют формулы этилена и ацетилена, в которых отражены кратные связи атомов углерода. Вместо слова «валентность» автор употреблял слово «поллентность» (Pollenz).

В 50-х и в начале 60-х гг. XIX в. существовали три точки зрения о ненасыщенных (непредельных) соединениях: предполагали, что в их состав входит двухвалентный углерод; допускали существование атомов углерода с незамещенными единицами сродства и ненасыщенность объясняли существованием кратных связей между атомами углерода. Это последнее доказательство было принято, в частности, А. Вюрцем и И. Лошмидтом.

Г. Кольбе допускал, что углерод не всегда четырехатомен. Естественно, что поводом для его разноречивых представлений был факт существования оксида углерода (II). То же самое он предполагал и в фумаровой, и малеиновой кислотах. Лишь в 1862 г., одновременно с Э. Эрленмейером[1], он пришел к признанию существования двойных связей.

Дальнейшее развитие теории химического строения было связано с проблемой установления и объяснения изомерии. Э. Эрленмейер был почти единственным ученым, с самого начала принявшим главные идеи теории химического строения, высказанные в докладе А. М. Бутлерова (1861). С этого времени между учеными завязалась переписка и установились дружеские отношения. А. М. Бутлеров опубликовал многие свои статьи по теории химического строения в журнале, издававшемся Э. Эрленмейером[2]. Но в целом теорию химического строения Э. Эрленмейер принял не сразу. Еще в 1863 г. он полагал, например, что диметил (этан) $CH_3 \cdot CH_3$ и так называемый водородистый этил $C_2H_5 \cdot H$ представляют собой различные соединения. В связи с этим он считал, что четыре единицы валентности углерода неодинаковы. Это допущение приводило к неправильному выводу, что число изомеров различных соединений должно быть значительно расширено. Однако Э. Эрленмейер отказался от своих утверждений лишь после того, как К. Шорлеммер[3] показал, что кажущаяся изомерия диметила и водородистого этила в действительности не существует (1864). Подобные же доказательства были получены вскоре и другими исследователями.

А. М. Бутлеров отчетливо понимал значение правильного объяснения изомерии для развития теории химического строения. Еще в 1861 г. он предпринял специальные исследования с целью выяснения некоторых спорных вопросов изомерии. В нескольких статьях (1863—1865) он рассмотрел изомерию с точки зрения принципа постоянной атомности элементов и равнозначности их единиц сродства. Наряду с многочисленными примерами изомерии, легко объяснимыми, встречались и такие, которые в то время не могли быть рационально объяснены (*цис-* и *транс*-изомерия). Затруднения возникали и в случаях установления изомерии углеводородов, галогенопроизводных, кислот и соединений других классов.

В 1865 г. В. В. Марковников опубликовал статью, в которой описал пути расчета числа возможных изомеров в различных случаях. А. М. Бутлеров всецело поддержал эту работу, которая оказалась следствием последовательного применения теории химического строения.

Большое значение для утверждения теории химического строения приобрел синтез третичного спирта, осуществленный А. М. Бутлеровым действием цинкметила на хлористый ацетил. Полученный спирт представлял собой третичный бутиловый алкоголь (1863):

$$\left.\begin{matrix}\left[\,C\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.\right]\\ H\end{matrix}\right\}O = HO{-}C(CH_3)_3$$

Этот синтез оказался основополагающим и положил начало целой серии подобных синтезов. Два года спустя А. М. Бутлеров опубликовал сообщение о получении ряда других третичных спиртов, предсказанных теорией.

В это же время Э. Эрленмейер и почти одновременно с ним В. В. Марковников синтезировали изомасляную кислоту, существование которой можно было предвидеть на основе теории. Действительно, если представить жирные кислоты как производные простейшей муравьиной кислоты, то масляная будет пропилмуравьиной кислотой. Так как существуют два изомера пропила, то можно было предполагать существование двух мас-

---

[1] *Эмиль Эрленмейер* (1825—1909) — химик и фармацевт, был ассистентом у Ю. Либиха, затем аптекарем в Висбадене. В 1857 г. получил докторскую степень (у А. Кекуле) и основал в Гейдельберге химическую лабораторию по органической химии. В 1868—1883 гг. был профессором химии в Мюнхене. Его главные исследования посвящены теории строения.

[2] Zeitschrift für Chemie und Pharmazie.

[3] *Карл Шорлеммер* (1834—1892) получил образование в Гейдельберге и Гиссене, где слушал курс истории химии Г. Коппа. С 1874 г. — профессор химии в Манчестере. К. Шорлеммеру принадлежат многочисленные исследования, в частности по химии углеводородов нефти. Он разработал метод перехода от вторичных спиртов к первичным. Широко известны работы К. Шорлеммера по истории химии. Он был личным другом К. Маркса и Ф. Энгельса.

10 Заказ № 4541

ляных кислот. Это и было подтверждено синтезом изомасляной кислоты.

Для дальнейшего развития теории химического строения большое значение получило учение о взаимном влиянии атомов в молекулах соединений. Сама идея взаимного влияния атомов уже фигурировала в докладе А. М. Бутлерова (1861). В дальнейшем (1863) он указал, что многоатомные элементы проявляют в сложных молекулах различные отношения в зависимости от природы элементов, с которыми они связаны. Так, атом водорода ведет себя различно, соединен ли он с углеродом или с кислородом.

Эти идеи получили подтверждение и развитие в исследованиях В. В. Марковникова, и в особенности в его докторской диссертации «Материалы к вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях» (1869). Объясняя взаимное влияние атомов в молекулах соединений, он привлек представления о химическом сродстве, проявление которого и обусловливает взаимовлияние атомов.

Естественно, что В. В. Марковникову не удалось при условиях состояния химии в 60-х гг. прошлого столетия установить общие законы взаимовлияния атомов. Однако он установил несколько важных частных положений, получивших название «правил Марковникова». Среди них известное правило: «Галоид присоединяется к наименее гидрогенизованному углероду, т. е. такому, который наиболее подвержен влиянию других углеродных паев»[1].

Впоследствии вопрос о взаимном влиянии атомов в соединениях привлек внимание многих выдающихся химиков. Уже через несколько лет после доклада А. М. Бутлерова в Шпейере и особенно после выхода в свет его учебника «Введение к полному изучению органической химии» теория химического строения получила признание подавляющего числа химиков. Многие из них своими экспериментальными исследованиями значительно расширили фактический материал, подтверждающий выводы из теории. Среди ученых были и противники теории химического строения. К их числу принадлежал прежде всего А. Кольбе. В течение многих лет он ожесточенно выступал против сторонников теории в своем журнале («Журнал практической химии»). Он пытался, хотя и безуспешно, представить теорию химического строения как «извращение представлений». Небезынтересно, что одним из аргументов его против теории химического строения было то обстоятельство, что она легко отвечает на трудные вопросы. Совсем молодые и неопытные химики, пользуясь теорией химического строения, в состоянии высказывать свои суждения по сложным вопросам конституции веществ. Таким образом,

[1] Марковников В. В. Избранные труды. Серия «Классики науки». М., 1955, с. 249.

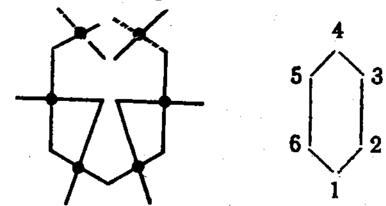
по замечанию А. Кольбе, теория химического строения — это «игра для химических детей» (!?). Своими выступлениями против теории химического строения он напоминал выступления Я. Берцелиуса против унитарных воззрений.

С безразличием и даже отрицательно относился к теории химического строения и другой видный химик конца XIX в. — М. Бертло, он не пользовался формулами строения.

Отдельные выступления против теории химического строения и попытки со стороны некоторых химиков обходиться без нее в практической работе не оказали никакого влияния на ее дальнейшее развитие и особенно на внедрение в практику органической химии синтетических исследований, и в частности «направленных синтезов».

Важным событием для утверждения теории химического строения было установление химического строения бензола и ароматических соединений. К 1860 г. стало известно большое количество веществ, богатых углеродом, содержащих шесть или семь атомов углерода в молекуле и обладающих многими общими свойствами. Считалось, что все они содержат радикал C_6H_5 (фенил), служивший как бы ядром многочисленных соединений.

Попытки установить строение бензола, исходя из цепного строения его молекулы, приводили к выводу, что между углеродами должны существовать кратные связи. В 1865 г. А. Кекуле пришел к выводу, что бензол должен иметь кольцевое строение. В следующем году он выступил с идеей, что шесть атомов углерода, образующие замкнутую цепь (бензольное кольцо), связаны друг с другом попеременно то одной, то двумя связями. Тогда же А. Кекуле высказал утверждение, что из такого строения можно вывести все производные, относящиеся к группе ароматических соединений. В своем учебнике (1867) он привел также следующие изображения строения бензола:



Различные формулы строения бензола

В дальнейшем А. Кекуле ввел общепринятую в настоящее время формулу бензола, которая позволила точно предвидеть число возможных изомеров *моно-*, *ди-* и *три-*замещенных бензола.

Бензольная теория А. Кекуле была принята всеми сторонниками учения о химическом строении в качестве ее естественного развития. То обстоятельство, что формула бензола давала наглядное представление о строении ароматических соединений и

при этом объясняла их своеобразные свойства, вызвало ряд исследований ароматических соединений, подтверждающих выводы А. Кекуле.

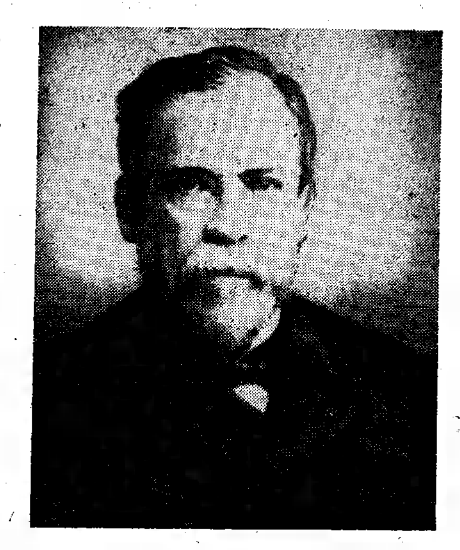
Формула Кекуле вызвала, однако, и некоторые замечания и критику со стороны отдельных химиков. Было предложено несколько других формул. Так, известны формулы И. Лошмидта (параллелограмм), Адольфа Клауса (1840—1900) — в виде шестиугольника со связями, направленными внутрь, формулы Дж. Дьюара (1842—1923), Альберта Ладенбурга (1842—1911) и т. д. Обсуждение всех этих формул в общем содействовало признанию бензольной теории Кекуле. В 1869 г. А. Ладенбург доказал, что все шесть атомов водорода в бензольном кольце равноценны, в результате чего были отвергнуты гипотезы о существовании изомеров двухзамещенных бензола в *орто*-положении.

Пользуясь бензольной теорией Кекуле, К. Гребе[1] в 1868 г. установил формулу строения нафталина, а несколько позднее и К. Либерман[2] вывел правильную формулу антрацена. Были также установлены и формулы строения гетероциклических соединений. В 1869 г. К. Гребе ввел для отличия производных бензола и ароматических соединений общие приставки перед названиями соответствующих соединений — *орто-*, *мета-* и *пара-*.

СТЕРЕОХИМИЯ

Идея пространственного расположения атомов в молекулах была далеко не новой в начале 70-х гг. Известны высказывания по этому поводу М. В. Ломоносова (1741), В. Волластона (1813) и др. Однако возникновение стереохимии относится к 70-м гг. XIX в.

До этого времени были известны некоторые случаи изомерии, которые оказывались необъяснимыми с точки зрения классической теории химического строения (прежде всего оптической изомерии). Вращение плоскости поляризации нескольких веществ изучали еще в начале и в середине XIX в. К числу таких соединений относилась давно известная винная (*d*-винная) кислота. В 1848 г. Л. Пастер[3] в процессе кристаллографических исследований получил кристаллы двойной натрий-аммонийной соли виноградной (рацемической винной) кислоты и заметил, что она состоит из кристаллов двух видов, представляющих собой как бы зеркальное отображение друг друга. Тщательно отделив кристаллы одной формы от другой и получив из них свободную кислоту, Л. Пастер обнаружил, что раствор *d*-формы вращает плоскость поляризации вправо, а *l*-формы — влево[1]. При смешении обеих форм образуется исходная рацемическая виноградная кислота.



Луи Пастер (1822—1895)

Л. Пастер пытался объяснить оптическую активность винных кислот наличием в их молекулах особых группировок атомов. Он высказал мысль, что оптическая активность связана с тем, что атомы активных молекул расположены в углах неправильного тетраэдра.

В 1869 г. И. Вислиценус[2], пытаясь объяснить случаи изомерии, не укладывающиеся в рамки классической теории химического строения, высказал идею о пространственном расположении атомов в молекулах. По его мнению, различное положение отдельных атомов в пространстве и является причиной особого вида изомерии, названной им геометрической. Эти взгляды и послужили Я. Вант-Гоффу отправным пунктом при создании им стереохимии. В 1874 г. он высказал мысль об асимметрическом

---

[1] *Карл Гребе* (1842—1927) получил степень доктора в Гейдельберге, был некоторое время лекционным ассистентом у Р. Бунзена, а с 1865 г. стал сотрудником в лаборатории А. Байера в Берлине. С 1870 г. он профессор в Кенигсберге, а с 1878 по 1906 г. — в Женеве. Его многочисленные работы посвящены главным образом химии ароматических соединений. Известна его книга «История органической химии».

[2] *Карл Теодор Либерман* (1842—1914) — ученик Р. Бунзена, работал в лаборатории А. Байера вместе с К. Гребе. С 1873 по 1914 г. был профессором в Технологическом институте и в Высшей технической школе в Берлине. Совместно с К. Гребе в 1869 г. установил строение ализарина, а в дальнейшем изучал процессы восстановления антрахинона и его производных.

[3] *Луи Пастер* (1822—1895) в 1843 г. поступил в Нормальную школу в Париже, где слушал лекции А. Балара, а также и Ж. Дюма (в Сорбонне). Некоторое время он был ассистентом у А. Балара. По окончании Нормальной школы Л. Пастер был профессором в Дижоне, Страсбурге и затем в Лилле. С 1857 г. Л. Пастер — директор Нормальной школы. С 1867 по 1875 г. был профессором в Сорбонне. В 1889 г. основал в Париже Пастеровский институт (на средства, собранные по подписке). Пастеру принадлежат (помимо исследований по оптической активности) выдающиеся работы в области биохимии, особенно брожения. Он внес огромный вклад в развитие и усовершенствование промышленности виноделия, пивоварения, уксусной кислоты, шелкотутовой промышленности и т. д. Он выполнил также выдающиеся исследования возбудителей сибирской язвы, бешенства и разработал эффективные меры борьбы с этими заболеваниями.

[1] Обозначения *d*- и *l*-формы происходят от латинского слова dextro — право (правовращающая) и loevo — лево.

[2] *Иоганн Вислиценус* (1835—1902) получил образование в Галле (Германия) и в США (куда эмигрировал его отец). С 1864 г. был профессором в Цюрихе, Вюрцбурге и, наконец, Лейпциге. В молодости занимался проблемами физиологии. Однако главные его работы относятся к химии. Ему принадлежит ряд синтезов. Он решительно поддержал стереохимические идеи Я. Вант-Гоффа против нападок на них со стороны отдельных ученых.

атоме углерода в молекулах как о причине оптической активности. Эта мысль вытекала из его основного положения, что формулы строения органических веществ следует изображать не на плоскости, а в пространстве.

Основой стереохимии Я. Вант-Гоффа стало учение о тетраэдрическом строении молекулы метана. Он допустил, что атом углерода расположен в центре правильного тетраэдра, а четыре вполне равноценных его сродства направлены к углам тетраэдра. Если атом углерода связан с четырьмя различными атомными группами (радикалами), он становится асимметрическим и соединение оказывается оптически активным. Тетраэдрическая модель углеродного атома дала возможность Я. Вант-Гоффу наглядно представить пространственное строение многих соединений. При этом наличие двойной связи он изображал в виде общего ребра двух тетраэдров (двух атомов углерода). При тройной связи общей является плоскость двух тетраэдров. Одновременно с Я. Вант-Гоффом и независимо от него близкие представления о пространственном расположении атомов в молекулах были высказаны А. Ле Белем[1] (ноябрь 1874). Статью Я. Вант-Гоффа (1874) вскоре перевели на немецкий язык, и она вышла с предисловием И. Вислиценуса (1877).

Стереохимические представления Я. Вант-Гоффа и Ле Беля далеко не сразу были признаны ведущими учеными. Многие встретили их равнодушно, особенно в связи с тем, что они исходили от молодых, никому неизвестных ученых. Г. Кольбе, систематически выступавший против теории химического строения, встретил появление работ Я. Вант-Гоффа резкими нападками и грубыми выпадами. Тем не менее успешное применение новых представлений для объяснения трудных случаев изомерии содействовали ее всеобщему признанию. В этом отношении большие заслуги принадлежат И. Вислиценусу, объяснившему, в частности, загадочный случай изомерии фумаровой и малеиновой кислот, привлекавший к себе большое внимание. Было установлено строение обеих кислот:

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{H{-}C{-}COOH} & \quad & \mathrm{H{-}C{-}COOH} \\ \| & & \| \\ \mathrm{H{-}C{-}COOH} & & \mathrm{HOOC{-}C{-}H} \end{array}$$

малеиновая кислота — фумаровая кислота

К началу 80-х гг. большинство химиков стало сознательно руководствоваться стереохимическими представлениями в исследованиях.

[1] *Иозеф Ахилл Ле Бель* (1847—1930) по окончании Политехнической школы работал у А. Балара и А. Вюрца. В ноябре 1874 г. опубликовал в бюллетене Французского химического общества статью «Об отношениях, существующих между атомными формами органических тел и способностью вращения их растворов», в которой изложил независимо от Я. Вант-Гоффа стереохимические идеи.

ГЛАВА XVIII.

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

ПОПЫТКИ КЛАССИФИКАЦИИ И СИСТЕМАТИЗАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ДО ОТКРЫТИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА

Первая «Таблица простых тел» появилась еще в конце XVIII в. в учебнике химии А. Лавуазье (1789). С начала XIX в. в связи с введением атомных масс основное внимание химиков было направлено на установление закономерных отношений между атомными массами элементов. В 1815 г. появилась гипотеза У. Праута. В 1829 г. И. Деберейнер высказал закон триад. В 1843 г. Л. Гмелин сопоставил все известные в то время группы сходных элементов в особой таблице.

В 60-х гг. появились сопоставления атомных и эквивалентных масс другого рода. Многие авторы придерживались желания показать справедливость гипотезы У. Праута, особенно в группах сходных элементов. Другие интересовались закономерностями в изменении значений атомных масс в группах сходных элементов. Первой из таких сопоставлений была так называемая «винтовая линия», или «земной винт» (vis tellurique) А. де Шанкуртуа[1]. В своих сообщениях он сделал попытку сопоставить свойства элементов в виде кривой. Он нанес на боковую поверхность цилиндра линию под углом 45° к его основанию. Поверхность цилиндра разделена вертикальными линиями на 16 частей (атомная масса кислорода равна 16). Атомные массы элементов и молекулярные массы простых тел были изображены в виде точек на винтовой линии в соответствующем масштабе. Если развернуть образующую цилиндра, то на плоскости получится ряд отрезков прямых, параллельных друг другу. При таком расположении сходные элементы оказываются друг под другом далеко не всегда. Так, в группу кислорода попадает титан; марганец включен в группу щелочных металлов, железо — в группу щелочноземельных. Однако «винтовая линия» Шанкуртуа фиксирует и некоторые правильные соотношения между атомными массами ряда элементов. Тем не менее «винтовая линия» не отражает периодичности свойств элементов. На ее основе, например, нельзя предвидеть существование еще не открытых элементов и рассчитать их атомные массы.

В 1863 г. английский химик Дж. Ньюлэндс[2] опубликовал сообщение о соотношениях между атомными массами (эквивалентными массами) элементов и их свойствами. Несколько позд-

[1] *Александр Эмиль Бегуйе де Шанкуртуа* (1820—1886) — французский химик, профессор Парижской горной школы.

[2] *Джон Александр Рейна Ньюлэндс* (1837—1898) — химик-аналитик, с 1864 г. работал в частной лаборатории, а в 1868 г. перешел на работу в сахарную промышленность.

нее он опубликовал несколько таблиц, в которых пытался показать, что возрастание эквивалентной массы в группах сходных элементов близко к постоянной величине (16—17). В другой таблице (1865) были приведены эквивалентные массы 62 элементов (в порядке возрастания эквивалентных масс с небольшими перестановками). Сами эквивалентные массы в этой таблице не приведены, но элементы пронумерованы в порядке возрастания атомных масс. При этом под одним и тем же номером фигурируют по два элемента с тождественными, по мнению автора, свойствами. Дж. Ньюлэндс зафиксировал, что каждый восьмой элемент повторяет свойства первого, восьмого и т. д., и потому назвал свою таблицу законом октав. Таблица Дж. Ньюлэндса вскрыла важное свойство повторяемости химических характеристик элементов. Однако она не давала никаких возможностей для формулировки следствий и выводов, например, о свойствах еще не открытых элементов. Современники и коллеги Дж. Ньюлэндса скептически отнеслись к закону октав.

В эти же годы в печати появилось несколько таблиц элементов У. Одлинга[1], которые имели некоторое сходство с построениями Дж. Ньюлэндса. В них было много недочетов, что, по-видимому, понимал и сам автор, который после открытия периодического закона Д. И. Менделеевым никогда не выступал с претензиями на приоритет.

Через несколько недель после опубликования Д. И. Менделеевым первой таблицы периодической системы немецкий химик Л. Мейер[2] выступил с настойчивой претензией на приоритет открытия и в течение многих лет продолжал настаивать на этом.

В 1864 г. Л. Мейер опубликовал книгу «Современные теории химии и их значение для химической статики», впоследствии (1894) переведенной на русский язык. В этой книге приведена таблица элементов, в которой 44 элемента (из 63 известных в то время) были расставлены в шести столбцах в соответствии с их валентностью по водороду. Автор фиксирует внимание на разнице в величине атомных масс между сходными элементами в вертикальных группах. Назвать эту таблицу периодической системой явно невозможно.

В 1868 г. Л. Мейер составил вторую таблицу элементов, которая, по утверждению некоторых немецких историков химии, будто бы предвосхищает периодическую систему Д. И. Менделеева (1869). Она, в принципе не отличающаяся от первой, однако, не была опубликована и найдена в бумагах Л. Мейера после его смерти.

---

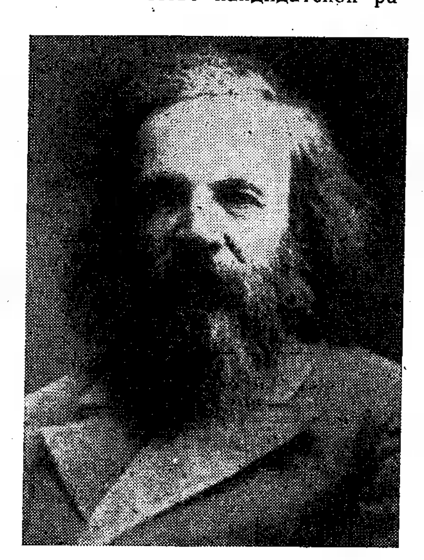
[1] *Уильям Одлинг* (1829—1921) с 1872 по 1912 г. — профессор Оксфордского университета. Один из пропагандистов унитарной системы в Англии, известный своими работами по конституции органических веществ.

[2] *Юлиус Лотар Мейер* (1830—1895) — доктор медицины. Работал в лабораториях Р. Бунзена и Ф. Неймана, в 1858 г. — доктор философии. С 1863 г. был профессором в Карлсруэ, а с 1876 г. — в Тюбингене.

Уже после опубликования Д. И. Менделеевым первой таблицы элементов в 1869 г. Л. Мейер объявил еще об одной таблице (1870). В ней Л. Мейер ссылается на сообщение Д. И. Менделеева. Таблицу он озаглавил «Природа химических элементов, как функция их атомных весов», что представляет собой парафраз заглавия статьи Д. И. Менделеева «Соотношение свойств с атомным весом элементов». Л. Мейер прямо указывает на тождественность своей новой таблицы системе Д. И. Менделеева. В этой же статье Л. Мейер приводит известную кривую изменения атомных объемов как функцию атомной массы элементов. Д. И. Менделеев впоследствии отмечал наглядность периодичности изменения одного из свойств элементов, которую представляет кривая Л. Мейера.

Попытки систематики элементов в 40—60-х гг. XIX в. можно лишь хронологически рассматривать как предшествующие открытию периодического закона. Теоретическое значение большинства таблиц этого времени невелико, и можно лишь отметить малозначительные частные соотношения, представляющие исторический интерес.

Дмитрий Иванович Менделеев (1834—1907) родился в г. Тобольске в семье учителя гимназии. Образование получил в Тобольской гимназии, по окончании которой его мать Мария Дмитриевна (отец Менделеева умер в 1847 г.) повезла его в Москву, а затем в Петербург с целью дать ему высшее образование. В 1850 г. Д. И. Менделееву удалось поступить в Главный педагогический институт в Петербурге. Во время обучения под влиянием А. А. Воскресенского Д. И. Менделеев стал заниматься химией и выполнил обширное исследование об изоморфизме, представленное в качестве кандидатской работы при окончании института. В 1855 г. Д. И. Менделеев назначен учителем Ришельевской гимназии в Одессе. Здесь он написал другое обширное сочинение — «Удельные объемы», которое и было представлено в качестве магистерской диссертации. В 1857 г. после ее защиты его назначают приват-доцентом Петербургского университета. В 1859 г. Д. И. Менделеев получил заграничную командировку. В Гейдельберге он устроил домашнюю лабораторию и выполнил в ней исследование о силах внутреннего сцепления в жидкостях. Значительным событием в жизни Д. И. Менделеева за рубежом в эти годы было его участие в работах Международного химического конгресса в Карлсруэ. В начале 1862 г. он вернулся в Петербург и занимался здесь научно-литературной деятельностью, написав, в частности, первый на русском языке курс «Органическая химия». С осени он начал преподавательскую работу. В 1863 г. Д. И. Менделеева избрали профессором Технологического института, где он выполнил исследование «О соединении спирта с водою», которое бы-



Дмитрий Иванович Менделеев (1834—1907)

ло представлено в качестве докторской работы. Успешно защитив диссертацию в 1865 г., Д. И. Менделеев получил должность профессора технической химии Петербургского университета. В 1867 г. в связи с уходом из университета А. А. Воскресенского Д. И. Менделеев занял кафедру химии. Он прежде всего реорганизовал преподавание химии, пригласив для чтения курса органической химии А. М. Бутлерова из Казани. Преподавание аналитической химии было поручено Н. А. Меншуткину. За собой Д. И. Менделеев оставил курс общей химии. Кроме того, в целях организации и сплочения химической общественности по его инициативе было организовано Русское химическое общество (1868).

В 1868—1871 гг. он написал для студентов курс химии «Основы химии». В процессе работы над этим учебником и было сделано открытие периодического закона. Д. И. Менделеев следующие два года посвятил дальнейшей разработке периодического закона. В 1871 г. он опубликовал две классические статьи, в которых и были сделаны его знаменитые предсказания свойств ряда еще не открытых элементов.

В 80-х гг. одной из главных тем исследований Д. И. Менделеева была тема, посвященная изучению свойств растворов. Эта работа увенчалась появлением обширной монографии «Исследование водных растворов по удельному весу». Здесь приведен огромный экспериментальный материал, дана сводка определений плотности растворов при различных концентрациях для 230 веществ. Д. И. Менделеев придерживался химической трактовки процесса растворения и гидратации молекул растворенных веществ. Гидратная теория растворов Д. И. Менделеева получила большое значение при разработке новейших учений о растворах.

В марте 1890 г. Д. И. Менделеев отказался от преподавательской работы в университете. Вскоре он занялся новой для себя областью исследования — разработкой новых типов бездымных порохов для военно-морского флота. Вместе с сотрудником И. М. Чельцовым (1848—1904) был получен новый тип пороха, названный пироколлодием. Осенью 1892 г. Д. И. Менделеева назначили на пост ученого хранителя мер и весов. В Главной палате мер и весов Д. И. Менделеев провел подготовительную работу для перехода на метрическую систему, что, однако, было осуществлено у нас в 1918 г. по инициативе В. И. Ленина.

За 50 лет научной и педагогической деятельности Д. И. Менделеев выполнил гигантскую работу, ознаменовавшую целую эпоху в научном и промышленном развитии России.

ОТКРЫТИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Открытие периодического закона Д. И. Менделеевым было непосредственно связано с подготовкой к изданию курса «Основы химии». В конце 1868 г. Д. И. Менделеев работал над первой частью курса, посвященной общим вопросам химии и химии углерода и галогенов. Перед ним возникла задача составления плана второй части, в которой должны быть описаны свойства большинства элементов. Д. И. Менделеев тщательно обдумывал различные варианты плана, желая построить его по строго логическому принципу. В процессе составления плана второй части он и пришел к идее периодического закона. Сопоставляя группы химически сходных элементов, Д. И. Менделеев обнаружил, что если все известные элементы расположить в порядке возрастания атомных масс, то возможно выделить группы химически сходных элементов, разделив весь ряд на периоды и поместив их друг под другом, не изменяя порядка расположения элементов.

Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве.

(Таблица, помещенная в начале I части „Основ химии" в первом издании.)

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
			Ni = Co = 59	Pd = 106,6	Os = 199
H = 1			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116	Au = 197 ?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210 ?
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128 ?	
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	J = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		? Er = 56	La = 94		
		? Yt = 60	Di = 95		
		? In = 75,6	Th = 118 ?		

Первая система элементов Д. И. Менделеева

1 марта 1869 г. Д. И. Менделеев составил первую таблицу периодической системы элементов. Он сразу же увидел, что эта таблица не только дает основу логического плана второй части курса «Основы химии», но прежде всего выражает важнейший закон природы. Полученную таблицу он озаглавил «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве», послал ее в печать и разослал многим видным химикам России и зарубежных стран.

19 марта Д. И. Менделеев должен был выступить с докладом на заседании Русского химического общества на тему «Соотношение свойств с атомным весом элементов». Однако в связи с отъездом сообщение от его имени на заседании сделал Н. А. Меншуткин. В этом докладе была дана первая формулировка периодического закона и было отмечено: «Должно ожидать открытия многих неизвестных простых тел, например, сходных с Al и Si элементов с паями 65—75»[1]. Кроме того, было указано на основании периодической системы, что необходимо исправить атомные массы некоторых элементов.

Придя к таким важным выводам, Д. И. Менделеев немедленно переключился на исследования различных вопросов, связанных с периодическим законом. В течение почти двух лет (1869—1871) продолжалась напряженная работа. Результатом

[1] Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 30—31.

исследований явилась окончательная формулировка периодического закона и важнейших выводов и следствий из него. В двух больших статьях, опубликованных на русском и немецком языках, были изложены основные положения закона и вытекающие из него следствия [1].

Одним из важнейших разделов обеих статей Д. И. Менделеева был параграф «Применение закона периодичности к определению свойств не открытых еще элементов». Здесь приведены знаменитые предсказания свойств ряда еще не открытых элементов. Особенно подробно были рассчитаны свойства элементов, названных Д. И. Менделеевым экабором, экаалюминием и экасилицием [2].

Таким образом, Д. И. Менделеев теоретически и экспериментально обосновал периодический закон и важнейшие следствия из него. Вскоре весь мир заговорил о периодическом законе в связи с оправданием блестящих предсказаний Д. И. Менделеевым свойств еще не открытых элементов.

ТОРЖЕСТВО ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА

В течение 1872—1874 гг. в мировой химической литературе о периодическом законе почти не появлялось откликов. Однако сам Менделеев ожидал подтверждения своих предсказаний, хотя впоследствии отмечал, что «не думал, что доживу до оправдания следствий периодического закона».

В 1875 г. появилось сообщение французского химика П. Э. Лекок де Буабодрана [3] об открытии нового элемента. Он исследовал цинковую обманку из района Пиренеев и спектроскопически обнаружил в ней присутствие неизвестного элемента. Он выделил соли этого элемента и определил его основные константы. Новый элемент был назван галлием (от древнего названия Франции).

Познакомившись с сообщением П. Лекок де Буабодрана, Д. И. Менделеев сразу же узнал по описанию некоторых свойств галлия предсказанный им экаалюминий. Он опубликовал небольшую заметку об этом, в которой отметил, в частности, ошибку П. Лекока де Буабодрана в определении плотности галлия. Л. де Буабодран с неудовольствием воспринял заметку Д. И. Менделеева и его личное письмо. О Д. И. Менделееве он никогда не слышал. Однако ему пришлось более тщательно

[1] Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 69, 102.

[2] *Эка* — по санскритски означает один, в данном случае — прим (т. е. бор-прим и т. д.).

[3] *Поль Эмиль Франсуа Лекок де Буабодран* (1838—1912) родился на юге Франции, где его отец владел винным заводом. Химию изучал самостоятельно. Получил хорошую экспериментальную подготовку в лаборатории А. Вюрца. После этого организовал при своем винном заводе химическую лабораторию, где вел исследования по химии редкоземельных элементов. П. Буабодрану принадлежит главное участие в открытии самария, европия и диспрозия.

повторить свои определения и убедиться в справедливости указаний русского ученого. Таким образом, предвидение Д. И. Менделеева получило блестящее подтверждение. Периодический закон сразу же привлек к себе всеобщее внимание. Спрос на основные статьи Д. И. Менделеева настолько возрос, что потребовался перевод и срочное их издание на французском и английском языках. Удивительное совпадение числовых характеристик свойств галлия, найденных П. Лекоком де Буабодраном и рассчитанных Д. И. Менделеевым, вызвало у многих химиков интерес к поискам еще неизвестных, но предсказанных элементов.

В 1879 г. появилось сообщение шведского химика Л. Нильсона [1] об открытии им нового элемента, названного скандием. На сходство этого элемента с экабором Л. Нильсону указал химик П. Т. Клеве (1840—1905), обративший внимание на идентичность формул оксидов экабора и скандия. Скандий был помещен в периодической системе на месте, указанном Д. И. Менделеевым в 1871 г.

Открытие скандия и полное оправдание предсказаний Д. И. Менделеева еще раз продемонстрировали значение периодического закона как фундаментального научного обобщения.

Через несколько лет периодический закон в третий раз привлек к себе внимание ученого мира. В 1886 г. появилось сообщение об открытии третьего из предсказанных Д. И. Менделеевым элементов. Немецкий химик К. Винклер [2] сообщил об открытии германия, указав при этом, что новый элемент представляет собой экасилиций.

В 1885 г. профессор минералогии Фрейбергской горной академии А. Вельсбах открыл в Саксонии минерал аргиродит, содержащий значительное количество серебра. Он просил К. Винклера произвести химический анализ нового минерала. Результат анализа оказался таков, что сумма найденных составных частей минерала составила лишь 97% навески, взятой для анализа. К. Винклер пришел к выводу, что в минерале присутствует еще какой-то элемент, не учитываемый анализом. После упорной работы в начале 1886 г. он действительно получил соединения нового элемента. Исследование его свойств показало, что он идентичен с экасилицием Д. И. Менделеева. К. Винклер назвал его германием, что вызвало резкие возражения некоторых ученых. Д. И. Менделеев, однако, поддержал название, данное К. Винклером.

[1] *Ларс Фредерик Нильсон* (1840—1899) получил образование в Упсальском университете, где с 1866 г. был доцентом. С 1871 г. вел исследования над сульфидом мышьяка и его производными. В 1878 г. стал профессором в Упсале и в дальнейшем изучал соединения тория и получил чистый торий.

[2] *Клеменс Александр Винклер* (1833—1904) с 1857 г. — студент Горной академии во Фрейберге, где начал исследования. С 1873 г. — профессор аналитической и технической химии той же академии. Здесь в 1875 г. разработал метод контактного получения серной кислоты окислением оксида серы (IV) на платинированном асбесте. Занимался также газовым анализом.

Блестящее подтверждение предсказаний Менделеева оказало большое влияние на все дальнейшее развитие химии и всего естествознания. С середины 80-х гг. периодический закон был безусловно признан всем ученым миром и вошел в арсенал науки как основа научного исследования.

Авторов открытия галлия, скандия и германия, а также Б. Браунера, усовершенствовавшего периодический закон (место редкоземельных элементов), Д. И. Менделеев называл «укрепителями периодического закона». Открытие периодического закона и его укрепление означало не только установление взаимосвязи свойств химических элементов, но и открытие важнейшего критерия для точного определения самого понятия «элемент». Недаром Д. И. Менделеев начинает свою классическую статью о периодическом законе с определений соответствующих понятий: «Понятия простое тело и элемент нередко смешиваются между собою, подобно тому, как до О. Лорана и Ш. Жерара смешивались названия частица, эквивалент и атом, а между тем для ясности химических идей эти слова необходимо ясно различать. **Простое тело** есть вещество, металл или металлоид с рядом физических признаков и химических реакций. Ему свойствен **частичный вес**... Оно способно являться в изомерных и полимерных формах и отличается от сложных тел только тем, что в простом теле все атомы однородны.

Напротив, под именем элементов должно подразумевать те материальные составные части простых и сложных тел, которые придают им известную совокупность физических и химических свойств. Элементу отвечает понятие об атоме. Углерод есть элемент, уголь, графит и алмаз суть тела простые»[1].

История периодического закона представляет интересный пример акта открытия и дает критерий для суждения о том, что такое открытие. Д. И. Менделеев многократно повторял, что истинный закон природы, дающий возможности для предвидения и предсказания, следует отличать от случайно замеченных закономерностей и правильностей. В конце XIX и в XX в. периодический закон подвергся серьезным испытаниям. Неоднократно казалось, что вновь установленные факты противоречат периодическому закону. Так было при открытии благородных газов и явлений радиоактивности, изотопии и т. д. Трудности возникли с размещением в системе редкоземельных элементов. На основе периодического закона происходило все дальнейшее развитие химии. На базе этого закона была установлена внутренняя структура атомов и выяснены закономерности их поведения. Периодический закон с полным основанием называют путеводной звездой при изучении химии, при ориентировке в сложнейшем лабиринте беспредельного многообразия веществ и их превращений.

---

[1] Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 102.

ГЛАВА XIX.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ В ПЕРВОЙ ПОЛОВИНЕ И В СЕРЕДИНЕ XIX в.

В самом начале XIX в. были выполнены крупные экспериментальные исследования по электролизу растворов, в особенности Г. Дэви, Я. Берцелиусом и др. Вскоре на основе этих научных работ возникла электрохимическая теория, которая стала основой теоретической химии на несколько десятилетий. Исследования Г. Дэви по электролизу были продолжены его знаменитым учеником М. Фарадеем[1]. В 1834 г. он установил отношение между количеством электричества, протекающим через раствор, и эквивалентными массами продуктов электролиза, сформулировав два закона, известных под именем законов Фарадея. Кроме того, М. Фарадей ввел известные термины: «электролит», «электрод», «анод», «катод», «ион» («катион», «анион») и др.

Отметим также исследования Г. Коппа[2], посвященные установлению зависимости физических свойств соединений от их состава и молекулярной структуры (конституции), а в дальнейшем и от химического строения. Еще в 1831 г. профессор физики в Кеннигсберге Франц Нейман (1798—1895), имея в виду возможность более широкого применения закона Дюлонга и Пти к молекулярным соединениям, нашел, что молекулярная теплоемкость соединений равна сумме атомных теплоемкостей атомов, входящих в соединение. Иначе сказать, молекулярная теплоемкость приближенно представляет собой аддитивное свойство. Впоследствии Г. Копп экспериментально обосновал закон Неймана (закон Неймана—Коппа).

Открытие аддитивности молярной теплоемкости, естественно, поставило вопрос: не являются ли другие физические свойства соединений также аддитивными? Пытаясь обосновать это положение, Г. Копп установил, что между точками кипения веществ в гомологических рядах существует закономерность. Он

---

[1] *Майкл Фарадей* (1791—1867) — сын кузнеца, с 13 лет работал учеником переплетчика. Элементарные сведения по естествознанию приобрел путем самообразования. С этой же целью он посещал публичные лекции Г. Дэви в Королевском институте и стал препаратором у Г. Дэви. Будучи талантливым исследователем, он вскоре выдвинулся. В 1821 г. начал выпускать свои сообщения (серии по электричеству). В 1824 г. — член Королевского общества, а в следующем году — заведующий лабораторией в Королевском институте. В 1823—1824 гг. получил жидкий хлор. В 1825 г. выделил из светильного газа бензол и изобутилен. Но, конечно, наибольшее значение имели его исследования по электричеству.

[2] *Герман Копп* (1817—1892) был преемником Ю. Либиха в Гиссене, затем профессором химии в Гейдельберге. Помимо экспериментальных исследований, известен своими историко-химическими сочинениями.

нашел также, что молекулярный объем соединений приближенно является аддитивным свойством.

Еще в XVII в. Хр. Гюйгенс (1629—1695) заметил, что при прохождении света через кристалл исландского шпата световые волны приобретают определенное, упорядоченное направление, В начале XVIII в. это явление получило название «поляризация света». В дальнейшем французский физик Ж. Б. Био (1774—1860) открыл явление вращения плоскости поляризации при прохождении света через некоторые жидкости и растворы. Как мы видели, причина вращения плоскости поляризации была разъяснена Я. Вант-Гоффом.

ЗАКОНЫ ГАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ. КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

На основе закона Р. Бойля и Ж. Гей-Люссака легко получить уравнение состояния газа $pV=RT$, где $R=pV/T$, отнесенное к 1 моль газа. Впервые эта газовая постоянная была указана в 1834 г. Б. Клапейроном [1] (это уравнение часто называют уравнением Клапейрона).

Объяснение газовых законов базируется на атомно-молекулярном учении и кинетической теории. Основателями кинетической теории следует считать Д. Бернулли [2] и М. В. Ломоносова. Д. Бернулли дал математическое выражение, связывающее давление газа с движением молекул. М. В. Ломоносов применил молекулярно-кинетические представления для объяснения различных явлений, в частности развил молекулярно-кинетическую теорию теплоты. Окончательную разработку кинетическая теория получила в исследованиях Дж. П. Джоуля [3], вычислившего в 1851 г. среднюю скорость движения частиц газа, Р. Клаузиуса (1822—1888), Дж. К. Максвелла (1831—1879).

Во второй половине XIX в. физик Э. Г. Амага (1840—1915) установил, что все газы отклоняются от закона Р. Бойля, особенно при высоких давлениях. В связи с этим были введены понятия идеального и реального газов. В 1871 г. студент И. Д. Ван-дер-Ваальс [4] вывел уравнение состояния реальных газов, учитывающее взаимное притяжение молекул газа и их собственный объем. Исходя из кинетической теории, были рассчитаны величины средней скорости движения и среднего пути пробега молекул. В 1865 г. И. Лошмидт на основе закона Авогадро и кинетической теории рассчитал число молекул газа в 1 $см^3$ при стандартных условиях. Это число равно $2{,}6870\cdot10^{19}$ (число Лошмидта, уточненное в результате дальнейших определений).

Дж. К. Максвелл и Л. Больцман (1844—1906), пользуясь кривой распределения ошибок Гаусса, изучили распределение скоростей движения молекул газов.

Раньше всех были превращены в жидкости аммиак и оксид серы (IV) (А. Фуркруа и Л. Гитоном де Морво в 1799 г.). Основная заслуга в дальнейшей разработке метода сжижения газов принадлежит М. Фарадею, превратившему в 1823 г. хлор в жидкое состояние. Попытки сжижения водорода, кислорода и азота почти до конца XIX в. были безуспешны. Поэтому тогда говорили о существовании постоянных газов.

В 60-х гг. XIX в. профессор химии в Бельфасте Томас Эндрюс (1813—1885) изучал явления перехода газов в жидкое состояние и установил причину неудач при попытках сжижения постоянных газов. Оказалось, что для каждого газа существует температура, выше которой невозможно превратить их в жидкость даже при очень высоких давлениях. Эта температура получила название критической температуры [1].

Вскоре после появления работы Т. Эндрюса Р. П. Пикте (1842—1929) и Л. П. Кайете (1832—1913) получили в небольших количествах некоторые постоянные газы в жидком состоянии. Метод сжижения газов в большом масштабе был разработан краковским физиком З. Ф. Вроблевским (1845—1888) и химиком Ст. Ольшевским (1846—1915), получившим жидкий кислород.

Дальнейшее развитие техники сжижения газов основано на эффекте Джоуля—Томсона, т. е. на принципе охлаждения газа путем его расширения ниже определенной температуры. На этом же принципе К. Линде (1842—1934) разработал способ сжижения газов (машина Линде). С помощью подобного же устройства Дж. Дьюар (1842—1923) впервые получил жидкий водород (1898). В 1908 г. Г. Камерлинг-Онесс (1853—1926) в Лейдене превратил в жидкое состояние гелий. Широко известный сосуд Дьюара введен в практику в 1892 г.

ТЕРМОХИМИЯ. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

А. Лавуазье, обративший внимание на тепловые эффекты реакций, был сторонником теории теплорода, причисляя его к элементарным телам. Вместе с П. С. Лапласом (1749—1827) он сконструировал первый, далеко не совершенный калориметр, с

---

[1] *Бенуа Поль Эмиль Клапейрон* (1799—1864) — инженер и физик. В 1820—1830 гг. был преподавателем в Институте инженеров путей сообщения в Петербурге, а позднее утвержден профессором школы шоссе и дорог в Париже.

[2] *Даниил Бернулли* (1700—1782) — медик, математик и механик. С 1725 по 1733 г. работал в Петербургской академии наук в качестве члена академии, в дальнейшем был ее почетным членом. В 1838 г. в Петербурге была опубликована его известная книга «Гидродинамика».

[3] *Джемс Прескотт Джоуль* (1818—1889) — пивовар и физик-любитель. Опубликовал ряд работ и среди них книгу «Некоторые замечания о теплоте и строении упругих жидкостей» (1851).

[4] *И. Дидерик Ван-дер-Ваальс* (1837—1923) — физик, профессор Амстердамского университета. Уравнение состояния опубликовано им в дипломной работе «О непрерывности газообразного и жидкого состояния» (1871).

[1] В 1860 г. Д. И. Менделеев при изучении капиллярных явлений при различных температурах установил существование температуры абсолютного кипения, выше которой жидкость не может существовать и превращается в газ.

помощью которого пытался определить количество теплорода, принимающего участие в реакциях.

Основываясь также на теории теплорода, Г. И. Гесс предпринял в 30-х гг. XIX в. систематические исследования тепловых эффектов реакций и в 1840 г. установил закон постоянства сумм теплот, который можно рассматривать как следствие общего закона сохранения энергии.

К 50-м гг. XIX в. относятся термохимические исследования Р. А. Фавра (1813—1880) и И. Т. Зильбермана (1806—1865). Экспериментальные данные этих ученых значительно обогатили физическую химию сравнительно точными данными о тепловых эффектах реакций. Наибольшее значение в развитии термохимии приобрели исследования датского физика Юлиуса Томсена (1826—1909), опубликовавшего в 1882—1886 гг. четырехтомный труд по термохимии. Ю. Томсен высказал идею о связи химического сродства с тепловым эффектом реакции.

Значительный вклад в термохимию внес М. Бертло. Он разработал метод прецизионного определения теплот сгорания (калориметрическая бомба Бертло). Развивая положение Ю. Томсена, что теплота реакции есть мера химического сродства, М. Бертло утверждал, что самопроизвольно могут протекать лишь те реакции, которые сопровождаются выделением теплоты. Из нескольких возможных реакций будет идти та, которая проходит с максимальным выделением теплоты. Этот принцип получил название принципа максимальной работы Бертло—Томсена. В дальнейшем было установлено, что этот принцип оправдывается лишь при температурах вблизи абсолютного нуля.

Возникновение термодинамики непосредственно связано с развитием конструкций тепловых двигателей в эпоху промышленной революции. В 1824 г. Н. Л. Сади Карно (1796—1832) рассмотрел процесс получения механической работы на основе анализа действия паровой машины (цикл Карно). Оказалось, что работа может быть получена лишь при наличии разности температур нагревателя и холодильника двигателя.

Б. Клапейрон развил выводы Н. Карно (1834) и ввел ценный для практики метод графического изображения процесса теплопередачи в двигателе. Р. Клаузиус (1822—1888) провел широкие исследования о превращении теплоты в работу (1850). Он рассмотрел этот процесс не только с точки зрения принципа сохранения энергии, но и с качественной стороны на основе кинетической теории. Вслед за ним профессор из Глазго У. Томсон (Кельвин) (1824—1907) выступил с сообщениями о динамической теории теплоты. У. Томсон ввел шкалу абсолютной температуры (шкала Кельвина). В эти же годы вошло в обращение понятие «энергия» по предложению У. Томсона и шотландского инженера У. Ранкина (1820—1872). Это понятие более точно и конкретно выражает тепловые, электрические и механические, а

также химические эффекты по сравнению с ранее употреблявшимся понятием «сила».

В этих работах Р. Клаузиуса и У. Томсона было сформулировано первое начало термодинамики, т. е. принцип эквивалентности теплоты и работы, а также и второе начало термодинамики — о невозможности перехода само собой теплоты от холодного к нагретому телу. При качественном анализе процесса перехода теплоты в работу Р. Клаузиус ввел особую функцию — меру эквивалентности (меру рассеяния энергии), получившую в 1865 г. название «энтропия»[1]. Позднее были введены и другие термодинамические функции.

Первым, кто применил законы термодинамики к трактовке химических процессов (1868), был А. Горстман[2]. Изучая процесс сублимации нашатыря, он установил, что изменение давления пара в зависимости от температуры подчиняется уравнению Клаузиуса—Клапейрона:

$$\frac{dp}{dT}=\frac{Q}{T(V_1-V_2)},$$

где p — давление, Q — скрытая теплота сублимации, V_1 — объем пара и V_2 — объем твердой фазы. Пренебрегая V_2 (очень малым сравнительно с V_1) и заменяя V через RT/p, получаем:

$$\frac{dp}{dT}=\frac{pQ}{RT^2}.$$

Разделив теперь обе части уравнения на p, получаем уравнение Клаузиуса—Клапейрона:

$$\frac{d\ln p}{dT}=\frac{Q}{RT^2}.$$

А. Горстман применил это уравнение для расчета теплот диссоциации некоторых гидратов и карбонатов.

Плодотворным оказалось приложение принципов термодинамики к изучению химических равновесий. В этом отношении ценными оказались исследования Джошиа Вилларда Гиббса (1839—1903) — профессора математики и физики в Иэльском университете (США). Работы Дж. Гиббса были опубликованы в 1873—1878 гг. в почти неизвестных в научном мире «Трудах Коннектикутской академии» и долгое время не обращали на себя внимания ученых Европы. В учении о химическом равновесии большое значение получило правило фаз Дж. Гиббса (1878). Первым, кто

[1] От греческого слова εντϱόπια — уловка, увертка.

[2] *Август Фридрих Горстман* (1842—1929) был почетным профессором теоретической химии в Гейдельбергском университете.

с успехом применил это правило, был Г. Розебум[1], изучавший вначале равновесие гидратов оксида серы (IV), а в дальнейшем широко использовавший правило фаз при исследовании равновесий в растворах и сплавах. В 1884 г. Я. Вант-Гофф в своем известном сочинении «Очерки по химической динамике» дал анализ нескольких примеров гомогенных равновесий и обосновал принцип подвижного равновесия. Я. Вант-Гоффу принадлежат также известные уравнения зависимости равновесия от температуры (изобара и изохора Я. Вант-Гоффа).

Для изображения равновесий в тройных системах Дж. Гиббс предложил треугольную диаграмму (1878). Впоследствии на этой основе получил развитие физико-химический анализ. В связи с принципом подвижного равновесия А. Ле Шателье[2] предложил известное правило течения реакций при смещении равновесия. По Ле Шателье, все химические превращения можно рассматривать как обратимые и лишь реакции, сопровождающиеся выделением осадка или газа, проходят до конца.

ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ

Осмотическое давление. Явление осмоса было открыто Ж. А. Нолле (1700—1770) в 1748 г. Он поставил следующий опыт: если сосуд, наполненный алкоголем и плотно закрытый животной перепонкой, поместить в воду, то вода пройдет сквозь перепонку в сосуд. При этом создается такое давление, что перегородка может разорваться. После Ж. Нолле было проведено много подобных наблюдений, главным образом физиологами. В 1827 г. Р. И. Дютроше (1776—1847) установил, что давление в подобных случаях пропорционально концентрации раствора. Он ввел название для таких явлений — «осмос» (эндосмос и экзосмос) (ωσμός — толкотня, давка, *греч.*).

В 1867 г. Мориц Траубе (1826—1894) предложил несколько типов перегородок, проницаемых только для воды. Я. Вант-Гофф впоследствии назвал такие перегородки полупроницаемыми. М. Траубе и другим исследователям удалось с помощью таких перегородок измерить максимальные давления при опытах с различными растворами. Наибольшее значение получили перегородки, состоящие из пористого глиняного сосуда, в порах которого был получен осадок роданида меди (II). Немецкий ботаник и химик Ф. Ф. Пфеффер (1845—1920) усовершенствовал полупро-

[1] *Гендрик Виллельм Розебум* (1854—1907) — профессор университета в Амстердаме (1896). Известен многочисленными исследованиями по гетерогенным равновесиям. Разработанные им графические методы изображения равновесий получили широкое применение в химии и металлургии. В 1900 г. разработал диаграмму состояния железо—углерод.

[2] *Анри Луи ле Шателье* (1850—1936) — профессор в Париже. Известен металлургическими исследованиями. Принцип смещения химического равновесия высказал в 1884 г. Ле Шателье принадлежат многочисленные работы по методам исследования сплавов и металлографии.

ницаемые перегородки М. Траубе и построил аппарат для измерения осмотического давления, с помощью которого он произвел много определений. Теория осмотического давления была разработана Я. Вант-Гоффом[1].



Якоб Гендрик Вант-Гофф (1852—1911)

Научная деятельность Вант-Гоффа многообразна. Выдающиеся исследования выполнены им в области учения о равновесиях и в химической термодинамики. Интерес представляют также работы Я. Вант-Гоффа с сотрудниками по насыщенным растворам солей. Он объяснил, в частности, образование в прошлые геологические эпохи Страссфуртских калийных месторождений выпариванием океанской воды при температурах 83 и 26 °С.

Теория разбавленных растворов была разработана Я. Вант-Гоффом в 1885 г. Имея в виду оценку величины химического сродства в растворах и познакомившись с экспериментальными данными Ф. Пфеффера, Я. Вант-Гофф пришел к выводу, что метод осмотического давления дает возможность определить притяжение растворенного вещества растворителем. В своей широкоизвестной работе «Химическое равновесие в системах газов и разведенных растворов» (1885) Я. Вант-Гофф рассмотрел с термодинамических позиций использование законов Р. Бойля и Ж. Гей-Люссака к разведенным растворам и показал, что уравнение Клапейрона применимо к расчету осмотического давления:

$$pv = iRT,$$

где i — величина, близкая к 1 и зависящая от природы растворенного вещества. Я. Вант-Гофф рассмотрел несколько способов для определения коэффициента i (изотонический коэффициент).

Понижение давления пара раствора. Факт понижения давления пара раствора по сравнению с чистым растворителем был

[1] *Якоб Гендрик Вант-Гофф* (1852—1911) после окончания Политехнической школы в Дельфте работал практикантом в Бонне у А. Кекуле и в Париже у А. Вюрца. С 1876 г. — доцент Ветеринарной школы в Утрехте, с 1878 г. — профессор химии в Амстердамском университете. В 1896 г. перешел в Берлинский университет и стал членом Прусской академии наук. Был иностранным членом-корреспондентом Петербургской академии наук и членом многих других академий.



Сванте Август Аррениус (1859—1927)

установлен в 1847 г. К. Г. Бабо (1818—1899) и А. Вюльнером (1835—1908). Позднее Франсуа Мари Рауль (1830—1901), профессор в Гренобле, работавший с эфирными растворами, получил известное выражение для молекулярного понижения давления пара (1887). Ф. Рауль установил, что для растворов электролитов понижение давления пара аномально. Эти результаты подтвердили выводы Я. Вант-Гоффа о связи между осмотическим давлением, понижением давления пара растворов и понижением температуры замерзания.

Осмотическая теория Я. Вант-Гоффа получила большое значение в различных областях науки и техники. Выводы Я. Вант-Гоффа и Ф. Рауля легли в основу разработки криоскопического и эбуллиоскопического методов определения молекулярных масс растворенных веществ.

Теория электролитической диссоциации. Я. Вант-Гоффу при установлении осмотической теории пришлось ввести в уравнение Клапейрона изотонический коэффициент i. Это отступление можно было объяснить диссоциацией растворенных веществ, подобно тому как аномальная плотность пара при сублимации хлорида аммония была объяснена распадом молекул на аммиак и хлороводород. Однако такое объяснение казалось в 80-х гг. неприемлемым, так как было неясно, что же представляют собой продукты диссоциации. Ответ на этот вопрос был дан в 1887 г. С. Аррениусом[1], который в результате определения электропроводности водных растворов солей нашел, что между осмотическим давлением и электрическими свойствами растворов существует определенная связь.

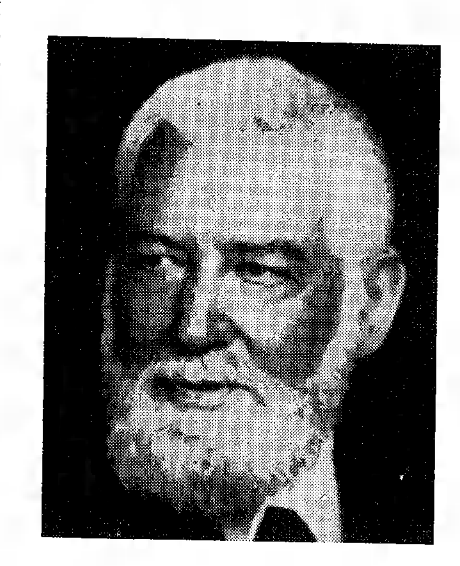
В 1887 г. С. Аррениус познакомился с работой Я. Вант-Гоффа «Химическое равновесие в системах газов и разведенных растворов» и сразу пришел к выводу, что изотонический коэффициент i и его величина объясняются диссоциацией молекул в растворе. В результате им была опубликована статья «О диссоциации растворенных в воде веществ», в которой излагалась теория электролитической диссоциации. В 1889 г. С. Аррениус развил теорию активных молекул при объяснении газовых реакций и предложил известное уравнение, выражающее зависимость химических превращений от числа активных молекул:

$$A_1 = Ae^{-E_A/RT},$$

где A_1 — энергия активных молекул (сравнительно с энергией молекул A), $E_A = A_1 - A$. Скорость реакции должна, таким образом, зависеть от числа соударений между активными молекулами, число которых возрастает с температурой. В дальнейшем он занимался разнообразными проблемами: разрабатывал, в частности, космогонические гипотезы, вел исследования по биохимии и написал несколько научно-популярных книг.

Теория электрохимической диссоциации была опубликована С. Аррениусом в первом томе только что основанного (В. Оствальдом, Я. Вант-Гоффом и С. Аррениусом) журнала «Физическая химия». В своем первоначальном виде эта теория имела механистическую окраску. Химические отношения между растворителем и растворенным веществом игнорировали.

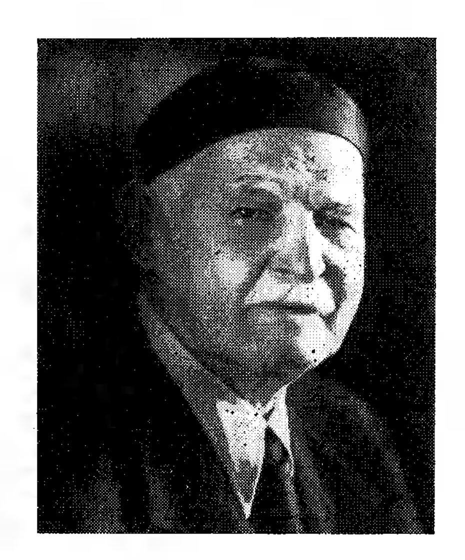
В связи с этим против теории С. Аррениуса выступили многие ученые, в том числе и Д. И. Менделеев, полагавший, что в основу объяснения свойств растворов следует ставить химические отношения между растворителем и растворенным веществом. В 80—90-х гг. XIX в. в литературе велась широкая дискуссия по этому вопросу. Сам С. Аррениус считал, однако, гидратную теорию Д. И. Менделеева ошибочной. Главным союзником С. Аррениуса в этом был В. Оствальд[1]. Вант-Гофф пассивно



Вильгельм Фридрих Оствальд (1853—1932)

[1] *Сванте Август Аррениус* (1859—1927) в семнадцатилетнем возрасте поступил в Упсальский университет, где занимался главным образом физикой. С 1881 г. работал в лаборатории Стокгольмской академии наук и в 1882 г. приступил к самостоятельным исследованиям электропроводности растворов электролитов. В последующие годы Аррениус продолжал исследования в лаборатории В. Оствальда в Риге, а затем в лабораториях Ф. Кольрауша и Л. Больцмана и вновь у В. Оствальда, на этот раз уже в Лейпциге.

[1] *Вильгельм Фридрих Оствальд* (1853—1932) родился в Риге, учился в Дерптском университете, здесь же получил степень доктора (1878). С 1882 г. был профессором Рижского политехнического училища (позднее института). С 1887 г. перешел на кафедру физической химии в Лейпциге, где работал до 1906 г. После этого поселился на своей даче близ Лейпцига, занимался разработкой теории цветности и вел литературную работу.



Владимир Александрович Кистяковский (1865—1952)

поддерживал теорию С. Аррениуса и избегал выступлений в ее защиту.

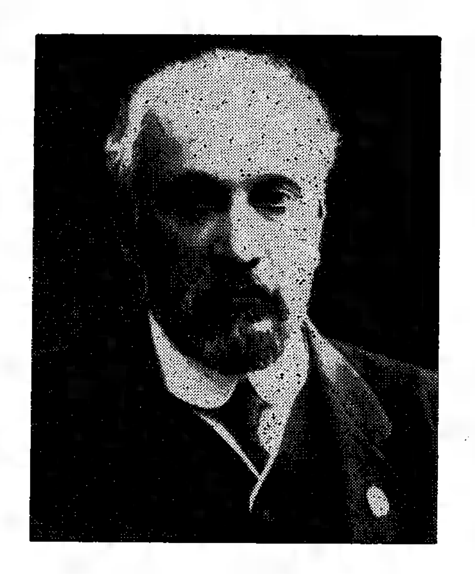
В. Оствальд изучал электрическую проводимость органических кислот с целью определения их относительной силы и инверсию тростникового сахара этими же кислотами. Познакомившись с первой работой С. Аррениуса (1884), он стал его сторонником. В следующем году он предложил свой известный закон разведения.

Став на сторону теории электролитической диссоциации, В. Оствальд внес существенный вклад в эту теорию и ее приложения. В 1894 г. он предложил рассматривать аналитические реакции как ионные и объяснять цвет растворов специфической окраской ионов.

В. Оствальду принадлежат также исследования по катализу. В частности, он изучил реакцию каталитического окисления аммиака на платине (1900). В. Оствальд написал ряд учебников и монографий, в том числе по истории химии. Лейпцигская лаборатория В. Оствальда в 90-х гг. XIX в. стала крупным центром исследований по физической химии. В числе ученых, в молодости работавших у В. Оствальда, можно назвать Э. Бэкмана (1853—1923) (автора аппаратуры и термометра для криоскопического определения молекулярных масс), В. Нернста, С. Аррениуса, Г. Бредига (1868—1944), Г. Таммана (1861—1938), П. Вальдена (1853—1957) и др. Из русских ученых у В. Оствальда работали И. А. Каблуков, В. А. Кистяковский и др.

Активным защитником теории электролитической диссоциации в России был В. А. Кистяковский [1], выступавший на IX съезде

[1] *Владимир Александрович Кистяковский* (1865—1952) образование получил в Киевском и Петербургском университетах. В студенческие годы выполнил под руководством Н. А. Меншуткина исследование на тему «Гипотеза Планка—Аррениуса». В 1889 г. изучал в лаборатории В. Оствальда электропроводность двойных солей. С 1903 г. был лаборантом, затем ассистентом и профессором в Политехническом институте в Петербурге. Докторскую диссертацию «Электрохимические реакции и электродные потенциалы» защитил в 1910 г. С 1925 г. — член-корреспондент Академии наук СССР, с 1929 г. — академик. Был директором Коллоидоэлектрохимического института Академии наук СССР (ныне Институт физической химии). В. А. Кистяковский — автор учебников электрохимии и физической химии. В последние годы жизни работал в области коррозии и защиты металлов.



Иван Алексеевич Каблуков (1858—1942)

русских естествоиспытателей и врачей (1891) с докладом «Разбор возражений на теорию электролитической диссоциации». Сторонником и пропагандистом этой теории был И. А. Каблуков [1]. Еще в лаборатории В. Оствальда он выполнил исследование «Об электропроводности хлористого водорода в различных растворителях» и установил, что в органических растворителях кривые молекулярной электрической проводимости с разведением имеют аномальный характер. В своей докторской диссертации «Современные теории раствора в связи с учением о химическом равновесии» (1891) он высказал идею о гидратации ионов в растворах, которую поддерживал и В. А. Кистяковский.

В свете теории электролитической диссоциации стали понятными некоторые стороны химического поведения электролитов в растворах. Так, она объяснила числа переноса И. В. Гитторфа (1824—1914) и закон Ф. Кольрауша (1840—1910) о постоянной подвижности ионов. Но вскоре после появления теории электролитической диссоциации обнаружились и некоторые ее серьезные недостатки. С. Аррениус рассматривал раствор, подобно смеси газов, в которой молекулы распределены беспорядочно и находятся в тепловом движении. Между тем в растворах электролитов ионы распределяются в известной степени упорядоченно благодаря взаимному притяжению, особенно в растворах сильных электролитов. Лишь в XX столетии были созданы теории сильных электролитов, учитывающие электростатическое взаимодействие между ионами.

[1] *Иван Алексеевич Каблуков* (1858—1942) по окончании Московского университета (1880) работал в лабораториях В. В. Марковникова и А. М. Бутлерова в Петербурге. С 1884 г. — приват-доцент Московского университета. После защиты магистерской диссертации (1887) работал некоторое время в лаборатории В. Оствальда в Лейпциге. В 1891 г. защитил докторскую диссертацию. Занимался вместе с В. Ф. Лугининым термохимическими исследованиями (1893). С 1899 г. — профессор Московского сельскохозяйственного института (ныне Московская сельскохозяйственная академия им. К. А. Тимирязева). В 1903 г. избран профессором Московского университета, где прочитал первый курс физической химии. С 1915 по 1933 г. заведовал термической лабораторией В. Ф. Лугинина. С 1932 г. — почетный академик АН СССР. И. А. Каблуков написал несколько учебников и книг по физической и неорганической химии. Он был активным общественным деятелем.

Электродный потенциал. Теория электродного потенциала, развитая в 1889 г. В. Нернстом[1] на основе теории растворов Вант-Гоффа—Аррениуса, носит механический характер и исходит из модели растворения кристаллических тел и выделения кристаллов из растворов. До В. Нернста ученые неоднократно пытались раскрыть механизм образования тока на электродах.

Модель В. Нернста базировалась на признании, что ток возникает на границе металл—раствор. В. Нернст исходил из того, что на границе металл—раствор соперничают две силы: упругость электролитического растворения металла, которая является причиной перехода атомов металла в раствор с образованием ионов, и противодействующее этой силе осмотическое давление, зависящее от концентрации ионов в растворе.

В гальваническом элементе, составленном из двух металлов, погруженных в раствор, растворяется тот металл, упругость растворения которого больше осмотического давления его ионов. В то же время катионы другого металла будут выделяться на втором электроде, так как отношение упругости растворения и осмотического давления здесь будет обратным.

Теория В. Нернста оказалась применимой для идеальных растворов и в дальнейшем была усовершенствована В. Гиббсом, который ввел вместо концентраций ионов пропорциональные им активности. Теория В. Нернста в большой степени инициировала изучение гальванических цепей. Методы исследования были усовершенствованы после введения В. Оствальдом в 1893 г. нормального каломельного электрода, а в дальнейшем — водородного электрода Нернста (1900).

Таким образом, теория растворов Я. Вант-Гоффа и теория электролитической диссоциации С. Аррениуса привели к быстрому расширению экспериментального фактического материала и к разработке новых проблем электрохимии и теории растворов.

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Сам по себе факт, что реакции протекают с различными скоростями, известен с давних времен. Однако первое количественное исследование скорости химических реакций было выполнено Л. Вильгельми[2] в 1850 г. С помощью поляриметра Л. Вильгельми изучал реакцию гидролиза (инверсии) сахарозы в присутствии кислот. Им было найдено известное логарифмическое выражение хода реакции во времени.

[1] *Вальтер Герман Нернст* (1864—1941) — один из крупнейших физикохимиков текущего столетия. Образование получил в университетах Цюриха, Берлина и Вюрцбурга. С 1905 г. — профессор Берлинского университета. В дальнейшем стал директором Физического института. Известен своими исследованиями по физической химии, особенно термодинамике и электрохимии.

[2] *Людвиг Фердинанд Вильгельми* (1812—1864) в молодости был аптекарем. В 1849—1854 гг. — приват-доцент Гейдельбергского университета. В последние годы жизни жил в Берлине.

В 1862—1863 гг. М. Бертло и Пеан де Сен-Жиль (1832—1863) исследовали скорость получения сложных эфиров при действии кислот на спирты. Они обнаружили, что такие реакции не протекают до конца, а достигают некоторого предела, при котором в реакционной смеси находятся в равновесии спирт, кислота, эфир и вода. При добавлении новых порций спирта реакция продолжается с образованием новых порций эфира. Так было установлено, что предел реакции зависит от количества (массы) веществ в реакционной смеси.

Дальнейшее изучение скорости реакции привело норвежских ученых К. Гульдберга[1] и П. Вааге[2] к открытию в 1867 г. закона действующих масс, который явился обобщением работ предшественников этих исследователей. К. Гульдберг и П. Вааге еще в 1862 г. изучали равновесия в гетерогенных системах (твердая фаза — раствор). На основе большого количества (300) экспериментов они нашли, что скорость реакций до установления равновесия пропорциональна действующим массам реагирующих веществ. Они предложили уравнение, выражающее этот закон.

Крупным вкладом в развитие учения о скоростях химических реакций оказались работы Н. А. Меншуткина о скоростях образования сложных эфиров из спиртов и кислот (1877—1884). Н. А. Меншуткин изучал влияние строения спиртов, а также и среды на скорость и предел реакций с кислотами. Он исследовал также реакции образования амидов и анилидов из соответствующих солей при действии кислот. Н. А. Меншуткин пошел значительно дальше М. Бертло и П. Сен-Жиля, и его выводы и экспериментальные данные были использованы в развитии как химической кинетики, так и теории химического строения. Плодотворными оказались кинетические представления. Основываясь на законе распределения скоростей молекул газа (установил К. Максвелл в 1859), Л. Пфаундлер (1867—1874) пришел к выводу, что реакция может осуществляться лишь в результате соударений молекул, энергия которых (скорость движения) выше некоторой критической величины. Число таких активных молекул возрастает с повышением температуры. На основе этих воззрений К. Гульдберг и П. Вааге в 1879 г. усовершенствовали закон действующих масс. С. Аррениус в 1889 г. развил теорию активных (возбужденных) молекул и предложил уравнение зависимости константы скорости реакции от энергии активации.

Закон Гульдберга и Вааге применялся вначале при изучении химических равновесий (химическая статика). После появления в 1884 г. книги Я. Вант-Гоффа «Очерки по химической динамике» этот закон нашел себе широкое применение в химической кине-

[1] *Като Максимилиан Гульдберг* (1836—1902) — профессор математики в Военной академии в Осло, а затем профессор математики в университете Осло (тогда — Христиания).

[2] *Петер Вааге* (1833—1900) был с 1862 г. профессором химии в университете Осло.

тике. Я. Вант-Гофф вывел этот закон, не прибегая к понятию химических сил, и рассматривал константу скорости реакции как величину, определяющую процесс.

Он дал классификацию реакций по их порядку (по числу молекул взаимодействующих веществ) и различал реакции первого порядка (мономолекулярные), которые могут протекать в изолированной молекуле (реакция разложения или превращения изомеров). В бимолекулярных реакциях (второго порядка) необходимо принимать условие соударения двух молекул. Рассматривая влияние температуры на ход реакции, Я. Вант-Гофф пришел к уравнениям, связывающим изменения константы равновесия от температуры и теплового эффекта (уравнения изобары и изохоры реакций). Дальнейшее развитие химической кинетики уже непосредственно смыкается с успехами физической химии новейшего времени.

УЧЕНИЕ О КАТАЛИЗЕ

В тесной связи с учением о скоростях химических реакций и равновесиях стоит учение о катализе. Понятие «каталитическое действие» было введено Я. Берцелиусом еще в 1835 г. Рассматривая некоторые примеры каталитических реакций, он предложил назвать способность некоторых веществ воздействовать на ход реакций каталитической силой. Введение этого понятия было встречено некоторыми учеными критически. Х. Шёнбейн[1] полагал, что гипотеза каталитической силы не может считаться научной. С подобной же критикой выступали Ю. Либих и Ф. Вёлер.

О природе каталитических явлений было высказано несколько гипотез. В начале 40-х гг. В. Грин выдвинул идею, что катализатор служит переносчиком реагирующих частиц. Д. Мерсер[2] рассматривал катализ как проявление слабого химического сродства. А. Кекуле полагал, что катализатор сближает реагирующие частицы, благодаря чему связь между их собственными атомами ослабляется. Мощный толчок в развитии учения о катализе оказало промышленное применение каталитических процессов. Можно указать в качестве примера на каталитическое окисление оксида серы (IV) в свинцовых камерах или на платинированном асбесте (1855).

Значительные заслуги в развитии катализа принадлежат В. Оствальду. Он определял роль катализатора в реакциях: «Катализатор есть всякое вещество, которое изменяет скорость химической реакции, но отсутствует в конечном продукте после-

[1] *Христиан Фридрих Шёнбейн* (1799—1868) — профессор в Базеле. Первые его исследования относятся к электрохимической пассивации железа, в ходе которых был открыт озон. В 1845 г. он получил пироксилин.

[2] *Джон Мерсер* (1791—1866) — руководитель ситцепечатной фабрики, он разработал процесс мерсеризации.

дней»[1] (1901). В. Оствальд различал четыре типа каталитического действия: 1) выделение в пересыщенных системах, 2) катализ в гомогенных смесях, 3) гетерогенный катализ, 4) действие энзимов.

Эти представления получили развитие как в теоретическом отношении, так и в особенности в широком применении каталитических процессов в промышленном производстве.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Типичные коллоидные системы привлекали внимание отдельных ученых с давних времен. Так, Р. Глаубер описал гидрозоли золота, применявшиеся в медицинской практике под названием «питьевое золото» (Aurum potabile). Начиная с середины XIX в. появились более систематические исследования различных коллоидов и взвесей. В 1851 г. Ф. Сельми (1817—1881) описал золи берлинской лазури и коллоидную серу. Однако основная заслуга в становлении коллоидной химии принадлежит Т. Грэму. Т. Грэм сконструировал диализатор, состоящий из подвешенного в растворителе стеклянного колокола с отверстиями, нижняя часть которого была затянута пергаментной бумагой. С помощью этого прибора он исследовал проницаемость различных растворов, в том числе и желатины. Т. Грэм установил, что желатина и другие клееподобные вещества не проходят через перепонку, и назвал такие вещества коллоидами (κόλλα — клей, *греч.*). Он указал, что о коллоидном состоянии следует говорить как об особой форме агрегации материи.

Т. Грэм пользовался диализатором для разделения коллоидов и кристаллоидов. Он получил коллоидные растворы трехсернистого мышьяка, кремневой кислоты, вольфрамовой кислоты и гидроксидов железа, алюминия и хрома. Жидкие коллоидные системы (растворы) он назвал золями, полутвердые коллоиды — гелями. После появления работы Т. Грэма интерес к изучению коллоидных систем резко возрос. Среди пионеров изучения коллоидов следует назвать И. Г. Борщева[2], выступившего в 1869 г. с обстоятельным разбором природы и свойств коллоидных растворов. И. Борщев указал, что коллоиды представляют собой многофазные системы и что частицы золей следует рассматривать как агрегаты из мельчайших кристаллических образований. Он не противопоставлял в отличие от Т. Грэма коллоиды и кристаллоиды. Его взгляды в дальнейшем были развиты петербургским химиком П. П. Веймарном (1879—1940).

Несколько исследований в конце XIX в. было посвящено определениям молекулярных масс как по осмотическому давлению,

[1] Цит. по кн.: Шваб Г. М. Катализ с точки зрения химической кинетики. Л., 1934, с. 6.

[2] *Илья Григорьевич Борщев* (1833—1878) — ботаник и химик. Работая в Казанском университете, занимался ботанической географией Средней Азии. С 1868 г. был профессором Киевского университета.

так и криоскопическим методом. Одним из первых криоскопические исследования коллоидов осуществил А. П. Сабанеев (в Московском университете). Явление коагуляции известно с давних времен. В 1882 г. Г. Шульце (1853—1892) установил правило валентности, согласно которому валентность коагулирующего иона оказывает основное влияние при коагуляции. В 1900 г. У. Б. Гарди подтвердил это правило, названное позже правилом Гарди—Шульце.

В 1892 г. С. Е. Линдер и Г. В. Пиктон, вернувшись к старым опытам Ф. Рейса, подробно изучали явление электрофореза. Они установили, что частицы золей несут электрический заряд. Поэтому нейтрализацией заряда объясняли коагулирующее действие соответствующих ионов.

В развитии коллоидной химии XIX в. следует считать лишь периодом накопления фактического материала и открытия качественных закономерностей. Только в текущем столетии коллоидная химия получила широкое развитие и многообразное практическое приложение.

ГЛАВА XX.

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В РАЗВИТИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НА БАЗЕ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ В СЕРЕДИНЕ XIX в. И НАЧАЛО ПЕРИОДА СИНТЕТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Со времени возникновения органической химии ее развитие характеризовалось прежде всего постоянным и быстрым ростом числа известных соединений, как выделяемых из природных материалов, так и получаемых искусственно путем соответствующих превращений. При постановке соответствующих экспериментов все чаще оказывалось необходимым пользоваться, помимо методов химического анализа, синтетическим методом.

Большое влияние на развитие органической химии оказала проблема использования веществ, содержащихся в каменноугольной смоле, которая является отходом при коксовании угля. Около 1810 г. в Англии стал применяться для освещения светильный газ, получавшийся пирогенетическим разложением различных органических веществ. Вскоре основным источником для получения светильного газа стала каменноугольная смола. В связи с этим потребность в ней быстро возрасла, что и вызвало изучение состава смолы и содержания в ней разнообразных веществ. Около 1815 г. из каменноугольной смолы, помимо светильного газа, стали отделять легкую жидкость, называющуюся спиртом, который оказался хорошим растворителем лаков и каучука, а тяжелые фракции смолы (креозот) использовали для пропитки дерева с целью предохранения его от гниения.

При изучении состава смолы и других продуктов пирогенитического разложения органических веществ было выделено несколько ценных индивидуальных веществ. Так, в 1826 г. М. Фарадей, исследовавший конденсат, образующийся в баллонах со светильным газом (полученным пирогенетическим разложением рыбьего жира), открыл бензол[1]. Еще раньше (1820) А. Гарден выделил из каменноугольной смолы нафталин. В 1833 г. Ж. Дюма и О. Лоран получили при разгонке тяжелых фракций каменноугольной смолы ацетрацен. В следующем году Ф. Ф. Рунге (1795—1867), профессор технологии в Бреслау, отогнал из смолы фенол, которому дал название «карболовая кислота». Все эти вещества скоро стали исходными для промышленного производства разнообразных красителей, фармацевтических препаратов и других веществ и материалов.

Органическая химия в середине XIX в. получила мощные стимулы для своего развития не только в результате теоретической борьбы и установления теории химического строения, но и под непосредственным воздействием потребностей производства.

Расширение исследований органических веществ потребовало разработки методов препаративной химии. В связи с этим уже около середины XIX в. аналитический период фактически закончился. Химики все чаще стали прибегать к методам синтеза органических веществ. Около 1860 г. начался синтетический период в развитии органической химии.

Производившиеся до этого времени отдельные синтезы не имели общей руководящей основы — теории химического строения. Для осуществления тех или иных превращений нередко исследователи, не имея представления о структуре молекул, пользовались простым методом сложения и вычитания, пытаясь получить новые вещества простым суммированием атомов исходных веществ. У. Перкин пытался в 1856 г. синтезировать хинин, полагая, что он может быть получен из толуидина $C_6H_4(CH_3)NH_2$, если заместить один водород на аллил с образованием соединения ($C_{10}H_{13}N$), затем окислить это соединение:

$$2(C_{10}H_{13}N)+3O=C_{20}H_{24}N_2O_{2\,(\text{хинин})}+H_2O$$

Хинина при этом не удалось получить, но В. Перкин обратил внимание на особые свойства продуктов реакции и, продолжив исследование, получил неожиданно краситель. Только после установления теории химического строения появилась надежная основа для направленных синтезов.

---

[1] М. Фарадей нашел формулу бензола $C_2H(C=6)$ и назвал его бикарбидом водорода. Позднее (1834) Э. Митчерлих получил бензол из бензойной кислоты и назвал его бензином. Ю. Либих изменил это название на бензол. Английское название «бензен» было принято на основе предложения О. Лорана, который называл бензол также феном (от греческого слова φαίνειν — светить, откуда произошло название «фенол» и т. д.).

В литературе основоположником органического синтеза не вполне основательно называют М. Бертло, осуществившего в 1866 г. синтез ацетилена из элементов. Определение понятия «синтез» дал К. Шорлеммер: «Под органическим синтезом мы понимаем не только построение соединений из элементов, но и связывание углеродных атомов» [1].

Получение из простых молекул соединений более сложных можно осуществить в частности наращиванием длины углеродного скелета или путем взаимного соединения двух углеродных атомов реагирующих молекул. Следует признать, что первые органические синтезы были выполнены задолго до М. Бертло.

В качестве примера одного из ранних синтезов укажем на синтез уксусной кислоты Г. Кольбе (1845). Он исходил из сероуглерода, который при действии хлора дает тетрахлорметан. Пропуская пары этого вещества через накаленную трубку, Г. Кольбе получил тетрахлорэтилен. Действуя далее хлором на свету в присутствии паров воды, он обнаружил среди других продуктов трихлоруксусную кислоту. Превращение трихлоруксусной кислоты в уксусную было незадолго до этого осуществлено Л. Ф. Мельзенсом (1814—1886), одним из учеников Ю. Либиха.

Однако М. Бертло принадлежат особые заслуги в развитии органического синтеза.

Пьер Евжен Марселен Бертло (1827—1907) изучал медицину в Коллеж де Франс, но под влиянием профессоров этого коллежа Т. Ж. Пелуза (1807—1867), А. Балара, Ж. Дюма и В. Реньо заинтересовался химией. С 1851 г. он был ассистентом у Л. Балара. С 1858 по 1876 г. стал профессором Высшей фармацевтической школы. В 1876 г. для него была учреждена специальная кафедра органической химии в Коллеж де Франс. С 1873 г. — член Парижской академии наук. В дальнейшем он занимал высшие административные должности.

М. Бертло был разносторонним ученым. Ему принадлежит много книг по органической химии, термохимии, истории химии, по общим вопросам науки.

М. Бертло осуществил несколько синтезов. В 1885 г. при действии оксида углерода (II) на едкое кали при осторожном нагревании он синтезировал формиат калия:

$$CO+KOH=HCOOK$$

В том же году он получил алкоголь из этилена действием концентрированной серной кислоты. Большое значение для науки и практики получил синтез М. Бертло ацетилена. Хотя ацетилен был открыт еще в 1836 г. Е. Дэви (сыном Г. Дэви), но его собственно вновь открыл М. Бертло, который получил его различными способами, пропуская, например, пары этилена, метилового и этилового спиртов через сильно накаленную трубку. Название «ацетилен» было дано также М. Бертло.

---

[1] Шорлеммер К. Возникновение и развитие органической химии. М., 1937, с. 221.

В 1862 г. М. Бертло осуществил синтез ацетилена из элементов пропусканием водорода через вольтову дугу с угольными электродами. Пятью годами позднее он открыл, что при нагревании ацетилен конденсируется в бензол:

$$3C_2H_2=C_6H_6$$

Эту реакцию в дальнейшем изучали многие химики, в частности Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский и др.

М. Бертло осуществил несколько других синтезов, открыв при этом ряд неизвестных соединений, например синтез жироподобных веществ из глицерина и высших жирных кислот. Некоторые методы, введенные М. Бертло, получили применение в препаративной органической химии, например восстановление иодоводородом (гидрогенизация). В 1860 г. появилось двухтомное сочинение М. Бертло «Органическая химия, основанная на синтезе». В предисловии к этому сочинению автор поставил перед органической химией задачу: синтез соединений из элементов и окончательное изгнание из химии учения о жизненной силе. Термин «синтез» с тех пор получил всеобщее признание.

История синтетических исследований чрезвычайно обширна и требует специального рассмотрения, далеко выходящего за рамки краткого учебного пособия по истории химии.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ ВО ВТОРОЙ ПОЛОВИНЕ XIX в.

Красильное искусство возникло в глубокой древности, но совершенствовалось в течение веков крайне медленно. Применявшиеся для окраски тканей красители получали главным образом из растений и животных продуктов. В XIX в. в промышленности применялись некоторые искусственные краски, среди них берлинская лазурь, открытая в 1704 г. В 1771 г. была обнаружена пикриновая кислота (тринитрофенол), применявшаяся для окраски шелковых и льняных тканей.

В 1856 г. был получен первый анилиновый краситель. Анилин — вещество основного характера — выделен впервые в 1826 г. О. Унфердорбеном (1806—1873). Он был назван кристаллином в связи с легкой кристаллизуемостью его солей. В 1834 г. О. Рунге обнаружил в каменноугольной смоле основание, получившее название «кианол». В 1841 г. Ю. Ф. Фрицше действием едкого кали на индиго получил основание и назвал его анилином (от слова «анил» — испанского названия индиго). Наконец, в 1842 г. Н. Н. Зинин осуществил знаменитую реакцию восстановления нитробензола в анилин (бензидам). А. В. Гофман в следующем году установил, что четыре перечисленных основания идентичны, и предложил оставить для них одно название — «анилин».

12 Заказ № 4541

У. Перкин[1] в 1856 г. пытался синтезировать хинин. Не получив ожидаемого результата, он решил окислить более простое основание. Он избрал анилин, сернокислая соль которого была подвергнута действию бихромата калия. Исследовав образовавшийся при этом черный осадок, он установил в нем содержание красящего вещества, названного мовеином[2]. У. Перкин немедленно организовал его производство в промышленном масштабе.

Идя по следам У. Перкина, некоторые химики занялись исследованиями в надежде синтезировать другие красители. Польский химик Я. Натансон (1832—1884), а несколько позднее А. Гофман получили нагреванием анилина (содержащего примеси *орто-* и *пара-*толуидинов) с безводным хлоридом олова краситель, названный фуксином. Производство фуксина было организовано уже в 1859 г. и в дальнейшем было усовершенствовано учениками А. Гофмана.

Синтетические красители пользовались большим успехом из-за яркости окраски, и это обстоятельство вызвало в кругах химиков особый интерес к поискам новых красителей. В течение нескольких последующих лет были открыты и внедрены в практику и другие анилиновые красители.

Первые данные о составе фуксина были получены в 1862 г. А. Гофманом, доказавшим, что фуксин представляет собой соль основания (розанилин) и что замещение водорода в этом соединении на алкильные и другие группы приводит к образованию красителей с различными цветовыми оттенками. Строение других анилиновых красителей было установлено позднее, в 1878 г., Э. Фишером и его братом О. Фишером. Они показали, что анилиновые красители представляют собой производные трифенилметана, полученного впервые А. Кекуле (1874):

$HC(C_6H_5)_3$ — трифенилметан

$HC(C_6H_3(CH_3)NH_2)(C_6H_4NH_2)(C_6H_4NH_2)$ — основание розанилина

$C(C_6H_3(CH_3)NH_2)(C_6H_4NH_2)(C_6H_4NH \cdot HCl)$ — фуксин

Большое значение для получения разнообразных по цвету синтетических красителей получили диазосоединения. В 1858 г. И. П. Грисс (1829—1888), работавший некоторое время ассистентом у А. Гофмана, а затем в промышленности, при действии азотистой кислоты на анилин и другие первичные ароматические амины получил соединения, содержащие диазогруппу $-N=N-$.

[1] *Уильям Перкин-старший* (1838—1907) с 18 лет работал у А. Гофмана в качестве ассистента. По окончании колледжа в Лондоне вел исследования в домашней лаборатории, где при попытке синтезировать хинин открыл мовеин. В дальнейшем работал в промышленности, продолжая вести лабораторные исследования.

[2] От французского слова mauve — сиреневый цвет.

Строение таких соединений было установлено в 1876 г. А. Гофманом и О. Виттом[1]. Простейший представитель этого класса соединений — диазобензол легко вступает в реакцию с фенолами и ароматическими основаниями. При этом образуются устойчивые основания, дающие с кислотами разнообразные красители. В конце XIX в. производство таких красителей в Германии достигло значительного размаха. Некоторые мелкие заводы, например Баденская анилиновая и содовая фабрика, в короткий срок из предприятия с несколькими рабочими выросла до крупного капиталистического предприятия. Производство азокрасителей еще более расширилось, когда были введены в практику производные нафталина. Сочетания производных нафталина, нафтолов и нафтиламинов с диазосоединениями чрезвычайно расширило ассортимент ценных азокрасителей.

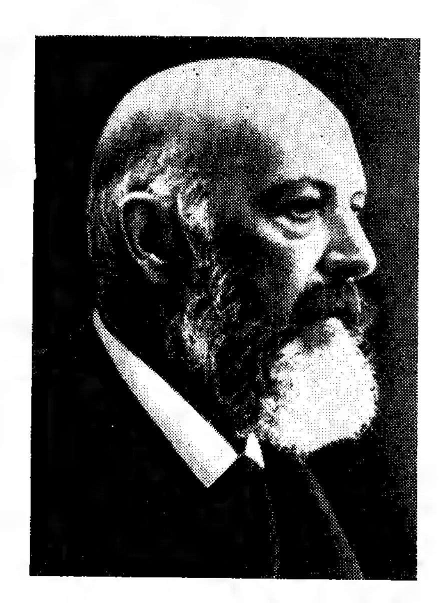
С древнейших времен в Египте и других странах применяли ценную краску, получаемую из корней марены. В новое время в различных странах Европы, Азии и Африки для получения этой краски марена культивировалась на огромных плантациях. Исследование состава корней этого растения показало, что в них содержатся неустойчивые соединения, так называемые глюкозиды, которые при ферментации разлагаются на глюкозу и различные окрашенные вещества. Еще в 1827 г. французские химики Ж. Ж. Коллен (1784—1865) и П. Ж. Рубике (1780—1840) выделили из корней марены две краски. Одну назвали ализарином, а другую — пурпурином.

Спустя сорок лет, в 1868 г., К. Гребе[2] и К. Либерман[3] установили, что ализарин является диоксипроизводным антрахинона. Поэтому оказалось возможным искусственно получать из доступных исходных веществ красители, которые ранее выделяли из природных источников. В 1869 г. основано промышленное производство синтетического ализарина. Оно вскоре достигло таких масштабов, что огромные плантации марены были полностью уничтожены, так как не могли конкурировать с дешевой краской, получаемой из продукта каменноугольной смолы. Помимо ализарина, было получено много других красителей, производных антрахинона.

[1] *Отто Николай Витт* (1853—1915) родился в Петербурге, где он получил образование и работал в промышленности. С 1891 г. стал профессором Высшей технической школы в Берлине. О. Витт — автор хромофорной теории.

[2] *Карл Гребе* (1841—1927) по окончании Гейдельбергского университета был лекционным ассистентом у Р. Бунзена, а с 1865 г. работал в лаборатории А. Байера в Берлине. В дальнейшем занимал кафедру химии в Кенигсберге, а затем в Женеве. Его исследования относятся к области ароматических соединений. Он установил структуры хинона, изучал производные антрацена и фенантрена. Ему принадлежат открытия в области химии красителей.

[3] *Карл Теодор Либерман* (1842—1914) — ученик Р. Бунзена. Работал в лаборатории А. Байера вместе с К. Гребе. В дальнейшем был профессором Берлинской высшей технической школы. Его работы относятся к области синтеза красителей. Он синтезировал дигидрооксиантрахинон, изучил восстановление антрахинона.



Адольф Байер (1835—1917)

Индиго — это растительный краситель, известный еще в странах древнего мира. Но индиго, как таковое, не содержится в растениях. В последние десятилетия XIX в. было установлено, что в растениях, например Isatis tinctoria, содержится глюкозид индикан, который при ферментации распадается на глюкозу и белое индиго, называемое также лейкосоединением. При окислении лейкосоединения получается синее индиго (индиготин) в виде нерастворимого осадка.

В течение первой половины XIX в. индиго привлекало к себе внимание химиков, стремившихся установить его конституцию. Формулу индиго на основе анализа установил В. Крум (1796—1867) еще в 1823 г., а впоследствии она была уточнена ($C_{10}H_{10}N_2O_2$). Около 1840 г. О. Эрдман (1804—1869), а также О. Лоран путем окисления индиго получили изатин:

CO
CO
NH

А. Байеру[1] принадлежит основная заслуга в установлении структуры индиготина. В 1865 г. он восстановил изатин в диоксииндол, затем в оксииндол и, наконец, в индол:

H
NH

В 1887 г. А. Байер и Г. Каро получили изатин при пропускании паров этиланилина через раскаленную трубку:

$$C_6H_5NH \cdot C_2H_5 \xrightarrow{O_2} C_6H_4(CO)_2 \cdot NH$$

[1] *Адольф Байер* (1835—1917) начал исследования под руководством Р. Бунзена, но вскоре перешел в частную лабораторию А. Кекуле в Гейдельберге. В 1858 г. последовал за А. Кекуле в Гент. С 1864 г. — профессор в Берлине, а с 1873 г. — преемник Ю. Либиха в Мюнхене. В 1905 г. — лауреат Нобелевской премии. Особенно значительны его исследования производных мочевой кислоты. Он установил строение индиго, в 1885 г. высказал теорию напряжения, объясняющую устойчивость циклических соединений.

В следующем году А. Байер синтезировал изатин из фенилуксусной кислоты и подтвердил его строение, установленное еще в 1869 г. А. Кекуле. Открытие всех этих реакций позволило осуществить полный синтез индиготина[1], молекула которого представляет собой сочетание двух ядер индола в трансположении, как было показано в дальнейшем:

NH CO
C=C
CO NH

Одновременно А. Байер (при участии Г. Каро) разработал промышленный способ получения индиготина, причем исходным веществом был толуол. Однако, несмотря на полный успех лабораторного синтеза, осуществление его в промышленном масштабе натолкнулось на трудности экономического характера. Дальнейшие попытки усовершенствования и удешевления производства индиго привели к успеху только в 1890 г., когда К. Гейман (профессор Политехнического института в Цюрихе) нашел новый путь синтеза индиготина из фенилглицина. В 1897 г. синтетическое индиго уже успешно конкурировало на рынке с природным продуктом.

История синтеза индиго и других красителей дает блестящий пример того, каким мощным стимулом для научных исследований были потребности производства в прочных, ярких и дешевых красителях.

В процессе исследований по синтезу красителей в конце XIX в. возникла задача установить связь между цветом, светопрочностью и другими свойствами красителей со строением их молекул. Эту проблему пытались решить различными способами. В 1876 г. О. Витт выдвинул идею, что окраска красителей связана с наличием в их молекулах группировок определенных атомов. Такие группировки атомов, определяющие цветность веществ, получили название «хромофоры» (носители цвета, *греч.*). Хромофором, по О. Витту, является, например, диазогруппа $-N=N-$. Вещества, содержащие хромофоры, назвали хромогенами. Далеко не все они окрашены и не все окрашенные хромогены — красители. Для получения их в молекулы хромогенов вводят различные группы атомов (например, NH_2, OH, NHR, NR_1R_2 и др.), которые называют ауксохромами (увеличение цвета, *греч.*).

Опыт, накопленный химиками в процессе получения красителей различных классов, был использован в дальнейшем при синтезе других разнообразных веществ, ценных как в практическом, так и научном отношении, в том числе пищевых, лекарственных, взрывчатых, фотографических реактивов и т. д.

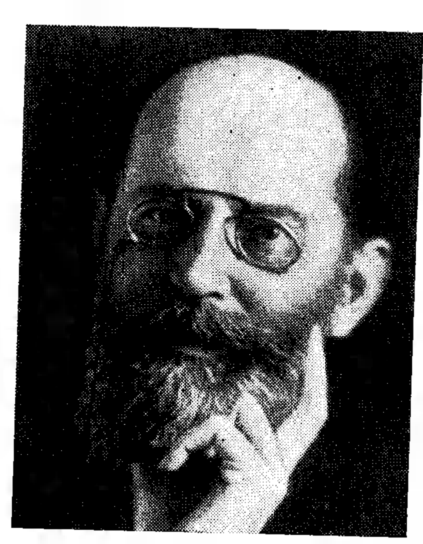
[1] Синтез индиго был осуществлен А. Байером еще в 1870 г., но в то время индол мог быть получен только из природного индиго.

В 1861 г. А. М. Бутлеров получил при действии известковой воды на формальдегид сиропообразное вещество, обладающее свойствами сахара, и назвал его метиленитаном. Это вещество в дальнейшем было изучено и получило название «формоза» (1885). Однако вскоре Э. Фишер[1] показал, что метиленитан представляет собой смесь двух или более моносахаридов. Реакцию А. М. Бутлерова можно выразить уравнением:

$$6CH_2O = CH_2OH \cdot (CHOH)_4 \cdot CHO$$

Строение моносахаридов изучал Р. Фиттиг (1835—1910), который пришел к выводу, что они представляют собой альдегиды гексаоксигексана (1871).

Заслуга точного установления структуры сахаров принадлежит Э. Фишеру, установившему строение и пространственное расположение атомов в молекулах простых сахаров — гексоз и пентоз. До работ Э. Фишера было известно несколько природных моносахаридов (гексоз), имеющих общую формулу $C_6H_{12}O_6$. Важнейшими из них являются глюкоза, фруктоза, галактоза и сорбоза. Изучение их состава обнаружило, что они содержат в молекуле по пять гидроксогрупп и представляют собой либо альдегиды (глюкоза), либо кетоны (фруктоза). Г. Килиани (1855—1945), работавший в Мюнхене, а затем во Фрейбурге, пришел к выводу, что эти моносахариды представляют собой соединения с открытой цепью. Кроме того, он установил, что открытые незадолго до его исследования некоторые сахаристые вещества содержат лишь пять, а не шесть атомов углерода в молекулах (арабиноза, ксилоза), поэтому они должны быть отнесены к разряду пентоз.

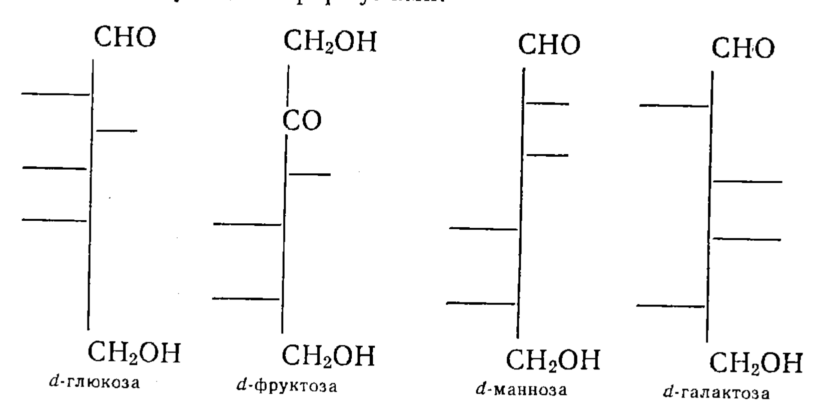


Эмиль Фишер (1852—1919)

[1] *Эмиль Фишер* (1852—1919) — крупнейший химик и биохимик, ученик А. Байера. Был профессором в Мюнхене, Эрленгене, Вюрцбурге (с 1855) и в Берлине (с 1892). Помимо классических работ по изучению состава и строения сахаров и связанных с этим исследований, ему принадлежит установление строения розанилина, открытие реакции конденсации альдегидов и кетонов с гидразином и др. С 1899 г. изучал строение белков, в частности аминокислот и полипептидов. В дальнейшем синтезировал ряд производных пурина (кофеин и теобромин).

Так как гексозы, содержащие альдегидные группы (альдогексозы), имеют по четыре асимметрических атома углерода, а кетогексозы — по три, то согласно стереохимической теории Я. Вант-Гоффа число оптических изомеров первых должно быть равно 16, а вторых 8. Обычно как природные, так и искусственно полученные сахара состоят из смесей нескольких изомеров и дают рацематы.

Перед Э. Фишером, поставившим перед собой задачу установить строение и синтезировать все предвидимые теорией химического строения альдогексозы и кетогексозы, возникли значительные трудности. Эти трудности удалось преодолеть. Э. Фишер нашел эффективный реактив для разделения оптических изомеров сахаров. Это был фенилгидразин C_6H_5—NH—NH_2, синтезированный им еще в 1875 г. При действии этого вещества на сахара в определенных условиях образуются озазоны, представляющие собой кристаллические тела, плохо растворимые в воде, легко выделяемые и обладающие характерными свойствами. Метод Э. Фишера оказался весьма удобным и эффективным при индентификации многочисленных изомеров гексоз. Э. Фишеру удалось выделить и синтезировать четырнадцать из шестнадцати возможных альдогексоз и пять, из восьми предвидимых теорией, кетогексоз и установить их строение. При этом он прибегал к упрощенным структурным формулам (метод проекций) и разработал шестнадцать оптических изомеров альдогексоз в виде восьми пар формул, представляющих зеркальные отображения друг друга (в каждой паре). Если он изображает фрагмент H—C—OH (с вертикальными связями у C), в виде ⊢, то гексозы могут быть представлены следующими формулами:



d-глюкоза *d*-фруктоза *d*-манноза *d*-галактоза

Первый сахар, который был синтезирован Э. Фишером (совместно с Ю. Тафелем), оказался оптически неактивной *d*, *l*-фрук-

тозой (акрозой), представляющей собой рацемат природной левовращающей фруктозы и неизвестной до того времени *d*-фруктозой. При действии дрожжей природная фруктоза разрушалась и *d*-фруктоза была выделена.

При синтезе Э. Фишер исходил из акролеина (насыщенный акриловый альдегид) $CH_2{=}CH-CHO$. Действием на него брома получался дибромид, который при взаимодействии с баритовой водой давал сахар:

$$2C_3H_4Br_2O+2Ba(OH)_2=C_6H_{12}O_6+2BaBr_2$$

По названию исходного вещества образовавшийся сахар был назван акрозой. После этого Э. Фишер осуществил ряд других синтезов сахаров методами, разработанными как им самим, так и другими исследователями, в частности Г. Килиани. При этом не только были получены многочисленные альдо- и кетогексозы, но и осуществлены разнообразные превращения альдоз в кетозы, гексоз в пентозы и наоборот. Большинство полученных и идентифицированных Э. Фишером сахаров в природе не встречается. Их структуры с открытой цепью оказались лишь удобными моделями, позволившими познакомиться с чрезвычайным разнообразием соединений этого типа.

В самом начале текущего столетия английский химик Т. Пурди (1843—1916) и его ученики Дж. Ирвин (1877—1952) и В. Хэворт (1883—1950) предприняли исследования соединений класса углеводов, в том числе полисахаридов — крахмала и целлюлозы. Они нашли эффективный способ разделения смесей сахаров, подобный методу разделения озазонов, по Фишеру. Он состоял в получении метиловых эфиров путем превращения гидроксильных групп в метоксильные группы OCH_3. Эти исследователи подвергли сомнению формулы Э. Фишера, представляющие моносахариды как соединения с открытой цепью, и привели к выводу о циклическом строении молекул моносахаридов.

Эта идея была не новой, ее высказывал еще до начала исследований Э. Фишера немецкий химик Б. Толленс (1841—1918). В 1883 г. Б. Толленс допускал, что молекула глюкозы может быть представлена как производное фурана:

$$CH_2OHCHOH\overbrace{CHCHOHCHOHCH}^{O}OH$$

Эта структура (в дальнейшем подтвержденная) получила название «α-глюкофураноза». При таком изображении глюкозы появляется еще один асимметрический атом углерода в альдегидной группе, что указывает на существование еще двух оптических изомеров глюкозы (α- и β-глюкоза), различающихся положением H- и OH- групп у этого углерода. Оказалось, что такие изомеры действительно существуют. Они объясняют и мутаротацию, т. е. изменение вращения плоскости поляризации.

В 1926 г. В. Хэворт, подтвердивший цикличность структур молекул сахаров, пришел к выводу, что гексозы представляют собой производные пирана, имеют шестичленные кольца:

пиран   α-глюкопираноза

Исследования структуры простых сахаров дали важные в научном и практическом отношении результаты, хотя и не привели к промышленному синтезу этих важнейших соединений. Значение этих результатов вышло за рамки изучения природы самих сахаров. Было установлено, что моносахариды (гексозы, пентозы, тетрозы и т. д.) служат структурными компонентами более сложных углеводов — полисахаридов, крахмала и целлюлозы. Было также показано, что широко распространенные в растениях глюкозиды представляют собой соединения глюкозы с различными веществами. Э. Фишеру удалось решить задачу синтеза глюкозидов. Предложенный им метод состоит в нагревании слабого спиртового раствора соляной кислоты с сахаром. При этом образуются глюкозиды соответствующих спиртов. Он установил также, что между глюкозидами и полисахаридами не существует принципиального различия.

Э. Фишеру принадлежат исследования структуры и синтеза веществ других классов природных соединений, в частности белков и производных мочевой кислоты и пурина. Мочевая кислота (основной продукт распада белков в животных организмах) была выделена еще К. Шееле в 1766 г. из камней, образующихся в мочевом пузыре. В дальнейшем ее изучали Ю. Либих и Ф. Вёлер, установившие наличие в составе кислоты остатков мочевины

(1838). В 60-х гг. XIX в. А. Байер пытался установить структуру мочевой кислоты. Но это удалось осуществить ученику Э. Фишера лишь после того, как были синтезированы производные мочевой кислоты: кофеин, теобромин, ксантин и др.

Кофеин был изолирован из кофе Ф. Рунге (1795—1867) еще в 1820 г. Теобромин получил А. А. Воскресенский в 1842 г. из бобов какао. Некоторые другие производные мочевой кислоты также были известны с давних пор.

В 1875 г. профессор Вюрцбургского университета Л. Медикус (1847—1915) предложил структурную формулу мочевой кислоты. Э. Фишер, осуществивший синтез производных мочевой кислоты в 1897—1899 гг., нашел, что эти вещества относятся к группе пурина:

```
          H
          |
N=CH      N
|   |   /   \
HC  C/       CH
||  ||     //
N—C—N
```

ядро пурина

```
  N=C·OH
  |  |
HO·C  C—N
  ||  ||   \
            C·OH
  ||  ||   //
  N—C—N
```

мочевая кислота

```
CH3·N—C=O
    |   |     CH3
    C   C—N /
    |   ||     \
                C·H
    |   ||     //
CH3·N—C—N
```

кофеин

```
H·N—C=O
  |   |      CH3
  C   C—N /
  |   ||    \
             C·H
  |   ||    //
CH3N—C—N
```

теобромин

В заключение следует остановиться на истории изучения строения терпенов, содержащихся в различных растениях, обладающих специфическим запахом. В первый период развития органической химии, в начале XIX в. было найдено, что в эфирных маслах содержится большое количество различных соединений состава $C_{10}H_{16}$.

После основания теории химического строения возникла потребность в классификации этих веществ. Первые успехи в этом отношении были достигнуты В. Тильденом (профессор в Бирмингеме и Королевском колледже в Лондоне). 1874 г. В. Тильден предложил нитрозилхлорид в качестве характерного реактива на терпены. О. Валлах[1] использовал различные реакции для установления строения терпенов. Кроме О. Валлаха, развитие химии терпенов обязано исследованиям А. Байера, У. Перкина-младшего (1860—1929) и особенно Е. Е. Вагнера и др.

[1] *Отто Валлах* (1847—1931) — ученик А. В. Гофмана и Ф. Вёлера. Работал в лаборатории фирмы АГФА в Берлине, затем вел преподавательскую работу. В 1889 г. заменил на посту профессора В. Мейера в Геттингене. Известен своими работами, в особенности в области химии терпенов.

Еще около 1860 г. возникло предположение, что терпены близки по свойствам и составу углеводороду (ароматическому) — цимолу. В 1884 г. О. Валлах, изучавший реакции карвона, подтвердил это предположение. Впоследствии (1904) У. Перкин синтезировал α-терпинеол и при этом вновь доказал, что по структуре терпены относятся к ароматическим соединениям аналогам цимола.

В 1894 г. Е. Е. Вагнер изучал пинен, содержащийся в скипидаре, и установил его формулу строения.

Рассмотренные отдельные примеры, характеризующие развитие органического синтеза некоторых природных соединений, ясно показывают, какое воздействие на развитие органической химии оказала теория химического строения А. М. Бутлерова. Однако успехи органического синтеза в XIX в. лишь заложили основы для более быстрого и разностороннего развития дальнейших синтетических исследований.

Химики-органики прошлого столетия не могли даже и мечтать об открытии в течение последних пятидесяти лет разнообразных синтетических веществ и материалов, в значительной степени заменивших и даже вытеснивших естественные продукты и в производстве и в быту.

ГЛАВА XXI.

УСПЕХИ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ В КОНЦЕ XIX СТОЛЕТИЯ

ОТКРЫТИЕ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Подтверждение предсказанных Д. И. Менделеевым свойств еще не открытых элементов (галлия, германия и скандия) вызвало широкий интерес химиков к поискам новых элементов, которые должны были заполнить пустующие клетки периодической системы. Однако открытие группы инертных газов оказалось совершенно неожиданным. Д. И. Менделеев предполагал существование элемента между водородом и литием, но он не мог предвидеть целой группы элементов.

Первым из инертных газов был открыт аргон. В 1882 г. лорд Д. Рэлей[1], желая проверить справедливость гипотезы Праута,

[1] *Джон Уильям Рэлей* (1842—1919) — видный английский физик до получения титула лорда носил фамилию Стретт. После смерти К. Максвелла в 1879 г. заместил его на посту профессора и директора Кавендишской лаборатории. С 1887 г. — профессор Королевского института в Лондоне. Член Королевского общества с 1873 г., его работы относятся к различным областям физики.

предпринял определение плотностей водорода и кислорода, чтобы подтвердить или опровергнуть точность атомных масс (1 : 16). Десять лет спустя он сообщил, что это отношение в действительности составляет 1 : 15,882. Д. Рэлей определил и плотность азота. Оказалось, что азот, выделенный из атмосферного воздуха, обладает плотностью 1,2521 г/см^3, отличающейся в третьем знаке от значения плотности азота, полученного из нитрата аммония (1,2505 г/см^3). Д. Рэлей выдвинул несколько гипотез для объяснения причин такого расхождения. Он допустил, что в атмосферном азоте содержится аналог озона N_3. Однако его сообщение в журнале «Природа» не привлекло широкого внимания. Лишь У. Рамзай [1], заинтересовавшийся опытами Д. Рэлея, просил у него разрешения заняться этим вопросом. Проверив определения плотности азота, У. Рамзай получил те же результаты и объяснил это наличием примеси к атмосферному азоту N_3.

Однако, когда У. Рамзай предпринял спектроскопическое исследование атмосферного азота, он убедился, что наряду с известными линиями азота в спектре отчетливо наблюдалась группа красных и зеленых линий, не принадлежавших ни одному из известных элементов. Не оставалось сомнений, что в исследуемом азоте содержится примесь неизвестного газа. В связи с этим он вспомнил о старом опыте Г. Кавендиша, пытавшегося при пропускании электрических разрядов через воздух, обогащенный кислородом, связать (окислить) весь азот. Г. Кавендишу не удалось окислить лишь около $^1/_{120}$ части азота. У. Рамзай и Д. Рэлей повторили опыт Г. Кавендиша и нашли, что действительно около $^1/_{80}$ объема азота не поддается окислению.

При исследовании этого остатка газа У. Рамзай и Д. Рэлей нашли, что его плотность значительно выше плотности азота. Новый газ был назван аргоном (α — отрицательная приставка и ἔργον — действие, *греч.*), т. е. недеятельным, инертным. Оказалось, что в атмосферном воздухе содержится 0,93% аргона. Таким образом, бесчисленные анализы воздуха, выполненные за сто с лишним лет после Г. Кавендиша, не смогли зафиксировать наличия почти 1% примеси к воздуху аргона. Новый газ оказался одноатомным.

Открытие аргона произвело большое впечатление в ученом мире. Свойства этого газа были неожиданными. Особенно зага-

---

[1] *Уильям Рамзай* (1852—1916) после окончания университета в Глазго работал в лаборатории Р. Бунзена в Гейдельберге и у Р. Фиттига. С 1880 г. был профессором химии в Бристольском университете. С 1887 г. перешел в Лондонский университетский колледж. Был членом многих академий наук, в том числе и Петербургской (с 1913). Первые работы относились к органической химии, затем он вел исследования по физической химии. В 1893 г. разработал метод определения молекулярной массы (уравнение Рамзая—Шильдса). Известность получил своими исследованиями и открытиями инертных газов.

дочной казалась его химическая инертность. В связи с этим возникли трудности с определением места, которое должен занимать аргон в периодической системе.

Вскоре после открытия аргона (1894) был обнаружен еще один инертный газ — «земной» гелий. История его открытия такова: во время полного солнечного затмения в 1868 г. французский астроном П. Жансен, наблюдавший затмение в Индии, сфотографировал спектр хромосферы солнца и при изучении снимка обнаружил наличие в спектре яркой линии, не совпадающей с желтой линией натрия. Двумя месяцами позднее английский астроном Н. Локьер совместно с Е. Франкландом исследовал спектр протуберанцев солнца и вновь обнаружил желтую линию, не принадлежащую известным элементам. Он высказал предположение, что эта линия принадлежит особому элементу, содержащемуся в солнечной атмосфере. Новому элементу было присвоено название «гелий» (ἥλιος — солнце, *греч.*). Сообщение обоих астрономов поступило в Парижскую академию одновременно 23 сентября 1868 г.

Более 25 лет после этого открытие гелия в солнечной атмосфере оставалось лишь интересным фактом, несмотря на то что существовали некоторые указания о наличии гелия на земле. Так, в 1881 г. итальянец Л. Пальмиери сообщил об открытии им гелия в газах, выделенных из вулканических пород Везувия, но это сообщение было встречено с полным недоверием.

В начале 1895 г. Д. Рэлей и У. Рамзай узнали, что американец У. Гиллебрандт при изучении минералов, содержащих уран (клевеит), обнаружил выделение из них при кипячении в серной кислоте какого-то газа, принятого им предположительно за азот. В марте 1895 г. У. Рамзай, повторив опыт У. Гиллебрандта, получил около 20 см^3 газа и при исследовании его спектра увидел блестящую желтую линию, почти совпадающую с желтой линией натрия. Подозревая присутствие в газе неизвестного элемента, условно названного криптоном (т. е. скрытым), У. Рамзай послал пробу газа для исследования известному спектроскописту У. Круксу [1] и уже на другой день получил от него телеграмму: «Криптон — это гелий, приезжайте посмотреть!» Так был открыт второй инертный газ. Вскоре было установлено, что гелий содержится не только в урановых минералах, но и в других природных источниках, в частности в атмосфере. После этого перед У. Рамзаем вновь встала проблема размещения гелия и аргона в периодической системе. Не сразу он пришел к предположению о су-

---

[1] *Уильям Крукс* (1832—1919) по окончании Химического колледжа в Лондоне работал ассистентом, а затем профессором химии в Честере. Член Королевского общества (с 1863) и его президент (1913—1915). Известны его работы по прохождению электрического тока через разреженные газы. Он изучал также спектры редкоземельных элементов и работал в области радиохимии.

ществовании особой нулевой группы периодической системы. Между тем П. Лекок де Буабодран, пользуясь методом Д. И. Менделеева, пришел к этой мысли и предсказал существование еще трех инертных газов. Он рассчитал даже с точностью до третьего и четвертого знака их атомные массы: 20,0945, 84,01 и 137,71. У. Рамзай между тем, также пользуясь методом Д. И. Менделеева, пришел к выводу о существовании инертного газа с атомной массой 20. В августе 1897 г., выступая с докладом на тему «Неоткрытый газ», он указал, что, «пользуясь методом нашего учителя Менделеева, можно уверенно говорить о существовании газа с атомным весом около 20»[1].

Предприняв поиски этого газа, обследовав различные возможные источники, У. Рамзай вернулся к изучению атмосферного воздуха. К этому времени была разработана техника сжижения воздуха и других газов (У. Траверс собрал для этого установку). В мае 1898 г. У. Рамзай, получив небольшое количество жидкого воздуха, исследовал тяжелые фракции (остаток после испарения большей части воздуха) и 31 мая открыл спектроскопическим методом новый газ — криптон. Теперь уже не оставалось сомнений в существовании целой группы инертных газов.

7 июня 1898 г. в результате спектрального исследования легкой фракции жидкого воздуха было обнаружено наличие серии линий в фиолетовой, красной и зеленой частях спектра. Новый газ назвали неоном (*νεός* — новый, *греч.*). В этом же году был открыт еще один инертный газ — ксенон (*ξενός* — чуждый, *греч.*).

Таким образом, Д. Рэлей и У. Рамзай выполнили очень трудное исследование, увенчавшееся открытием целой группы элементарных газов. Об этом свидетельствуют разработанные авторами методы операций с ничтожными количествами газов. Открытие инертных газов оказалось в полном смысле слова «торжеством третьего знака», т. е. высокой точности анализов.

Название	Атомная масса	Содержание в атмосфере, %
Кислород	15,9994	20,8
Азот	14,0067	78,05
Гелий	4,0026	0,00046
Неон	20,179	0,0016
Аргон	39,948	0,93
Криптон	83,80	0,000108
Ксенон	131,30	0,000008

---

[1] Предложение У. Рамзая ввести в периодическую систему нулевую группу, хотя и не встретило возражений, но было реализовано лишь в 1900 г. По предложению Д. И. Менделеева нулевая группа размещалась в системе слева от первой группы щелочных металлов.

ОТКРЫТИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В третьей группе периодической системы размещены лантаноиды (четырнадцать элементов с атомными номерами 58—71). В первые десятилетия текущего столетия эти элементы причисляли к редкоземельным[1].

В 1787 г. шведский любитель-минералог К. Аррениус открыл вблизи деревни Иттерби, недалеко от Стокгольма, черный минерал, получивший название «иттербит». Анализ этого минерала (1794) был произведен Ю. Гадолиным[2], установившим в нем неизвестную землю (минерал этот впоследствии был назван гадолинитом в честь финского химика), которая получила название «иттрия» (иттриевая земля). М. Клапрот и Л. Воклен не смогли выделить из этой земли металла.

В 1803 г. М. Клапрот, исследуя тяжелый камень из Швеции, нашел в нем землю, названную орхоитовой землей. Одновременно тяжелый камень изучали Я. Берцелиус и У. Гизингер, которые установили содержание в нем земли, названной церией (от имени малой планеты Церера). Некоторое время иттрия и церия считались одной и той же землей. Но в 1814 г. Я. Берцелиус и Ю. Ган нашли, что это различные земли.

В 1839 г. К. Мосандер[3] установил, что земля церия не представляет собой оксида только одного элемента. При растворении в слабой азотной кислоте обнаружилось, что часть этой земли нерастворима. Растворимую часть К. Мосандер назвал лантаной (нерастворимая часть сохранила название церия). Двумя годами позднее он разложил лантану, выделив из нее дидиму. Сложной оказалась и первоначальная земля — иттрия. В 1843 г. К. Мосандер разложил ее на иттрию, тербию и эрбию. Названия этих земель произведены от имени деревни Иттерби. В дальнейшем все три эти земли исследовали длительно и кропотливо.

После открытия периодического закона стало очевидным, что иттрий, полученный в виде металла Ф. Вёлером в 1828 г., не принадлежит к числу лантаноидов и занимает особое место в третьей группе периодической системы.

---

[1] В конце XVIII в. при открытии новых элементов не всегда удавалось выделить их в свободном состоянии. Химики-аналитики сбычно ограничивались выделением оксидов—элементов, которые по традиции, перешедшей от флогистического периода, называли обычно землями. До сих пор уцелели, например, названия «глинозем», «кремнезем» и др. Еще в начале XIX в. существовали названия «горькозем» (MgO), «известковая земля» (CaO), «сладкозем» (BeO), «тяжелая земля» и др. В таблице простых тел А. Лавуазье также фигурирует название «земли». Таким образом, редкие земли получили традиционное название.

[2] *Юхан Гадолин* (1760—1852) был профессором химии в Або (Финляндия).

[3] *Карл Густав Мосандер* (1787—1858) — один из учеников Я. Берцелиуса. Получив в 1825 г. степень магистра хирургии, был смотрителем минералогического кабинета Шведской академии наук. Впоследствии заменил Я. Берцелиуса на посту профессора химии и минералогии в Каролинском институте.

В дальнейшем исследованиями резкоземельных элементов занялся швейцарец Ж. Мариньяк[1]. В 1878 г. ему удалось разложить эрбию на две земли — эрбию и иттербию. В 1879 г. швед П. Клеве[2] не смог получить постоянного значения атомной массы эрбия и предположил, что имеет дело со смесью. Произведя тщательный анализ, он выделил из эрбии три земли — эрбию, гольмию и тулию (от Туле — древнего названия Скандинавии).

Дальнейшая история изучения редкоземельных элементов изобилует ошибочными определениями и ложными открытиями (мозандрий, филиппий, деципий и др.). Оставляя в стороне ложные открытия, остановимся вкратце лишь на главнейших событиях. Еще в 1853 г. Ж. Мариньяк высказал предположение, что дидима представляет собой нечистый оксид. Действительно, в 1878—1879 гг. М. А. Делафонтен (ученик Ж. Мариньяка, работавший в США) и П. Лекок де Буабодран при исследовании спектра дидимы, установили, что он неодинаков для различных образцов. В 1879 г. П. Лекок де Буабодран спектроскопическим методом установил наличие в дидиме неизвестной земли, названной «самария» (от имени минерала самарскита как исходного материала для исследования, открытого русским горным инженером В. М. Самарским).

В следующем году Ж. Мариньяк, изучая самарскит, выделил из него еще одну землю, которая в 1886 г. была получена П. Лекок де Буабодраном из минерала гадолинита и названа гадолинием. Позднее, уже в начале текущего столетия (1901) самария была разделена французским химиком Е. А. Демарсе (1852—1904) на две земли — самарию и европия.

П. Лекок де Буабодран, выделивший из дидимы самарию, продолжал считать дидиму реальным элементом. Независимо от него дидиму изучал П. Клеве, а также чешский химик Б. Браунер[3], обнаруживший спектроскопически, что дидима представляет собой смесь двух оксидов. В 1885 г. К. Ауэр (он же барон

---

[1] *Жан Шарль Мариньяк* (1817—1894) родился в Женеве, образование получил в Париже, затем работал у Ю. Либиха в Гиссене. С 1842 г. — профессор химии и минералогии в Женеве. С 1878 г. работал в своей частной лаборатории. Ж. Мариньяк известен определениями атомных масс хлора, брома, иода, азота, серебра, калия и др. (всего до 30 элементов). Причиной, побудившей его заняться этими исследованиями, было желание проверить гипотезу Праута. В качестве первичной материи Ж. Мариньяк принимал половину атома водорода. Ж. Мариньяк установил формулу SiO_2 вместо принимавшейся многими формулы SiO_3.

[2] *Пьер Теодор Клеве* (1840—1905) был профессором химии (с 1878) в Упсале. Известны его исследования по платиноаммиачным комплексам и редким землям.

[3] *Богуслав Браунер* (1855—1935) по окончании Пражского университета был оставлен для преподавательской работы и с 1882 г. читал здесь курс химии. С 1897 г. — профессор университета. Познакомившись в 1870 г. с открытием Д. И. Менделеева, он посвятил свои исследования укреплению периодического закона. Он подтвердил вывод Д. И. Менделеева об атомной массе бериллия (9,4). Особое значение получили его исследования по редким землям. В 1901 г. он предложил ввести в IV группу периодической системы ред-

К. Вельсбах[1]) разделил дидиму химически на две земли — неодимовую и празеодимовую. В 1886 г. П. Лекок де Буабодран после предварительного спектроскопического исследования выделил из гольмии также две земли — гольмию и диспрозию. Последнее название как бы подчеркивало трудности разделения (*диспроситос* означает труднодоступный).

Иттербия, полученная Л. Нильсоном при отделении скандия, оказалась также смесью двух земель. В 1905 г. К. Ауэр разделил ее на альдебараний и кассиопей. Но независимо от К. Ауэра то же самое осуществил французский химик Ж. Урбэн[2], назвавший эти земли иттербией и лютецией, которые и были приняты (слово «лютеция» происходит от древнего наименования Парижа).

Сложными и трудоемкими оказались поиски последнего из не открытых еще в начале XX в. редкоземельных элементов — № 61. Многие ученые искали его, особенно после того как Г. Мозели, установивший атомные номера, показал, что этот элемент должен существовать. Появилось немало сообщений о мнимом открытии этого элемента, которому присваивали различные названия — «иллиний», «флоренций», «циклоний» и т. д. Лишь в 1947 г. элемент № 61 был обнаружен в продуктах ядерных реакций (прометий).

Трудной оказалась и проблема размещения редкоземельных элементов в периодической системе. В 1889 г. Д. И. Менделеев поместил лантан в III группе, церий в IV и дидим (со знаком вопроса) в V группе. Остальные редкие земли в периодической системе 1889 г. не фигурировали. Только после предложения Б. Браунера в 1901 г. редкие земли, начиная с церия, стали помещать в IV группе вслед за лантаном в клетке, занимаемой в настоящее время гафнием. В дальнейшем редкоземельные элементы были перенесены в III группу.

ПОЛУЧЕНИЕ СВОБОДНОГО ФТОРА

В середине XIX в. одним из немногих элементов, не выделенных еще в свободном состоянии, был фтор. Соединения фтора были известны давно. Так, плавиковый шпат упоминается еще А. Либавием в качестве плавня (добавки в шихту) при выплавке металлов. В течение почти всего XIX в. делались неоднократные попытки выделить содержащийся в плавиковой кислоте фтор. Но это не имело успеха. Пришлось преодолеть немало затруднений, прежде чем был найден подходящий материал для аппа-

---

коземельные металлы. В «Основы химии» Д. И. Менделеева (VII издание) включена его статья «Элементы редких земель». Он был другом Д. И. Менделеева и одним из «укрепителей» периодического закона.

[1] *Карл Ауэр фон Вельсбах* (1858—1929) — профессор Венского университета, изобрел лампы с горелкой Ауэра.

[2] *Жорж Урбэн* (1872—1938) — профессор Парижского университета.

13 Заказ № 4541

ратуры, так как фтор оказался необычайно агрессивным. А. Муассан[1] получил свободный фтор электролизом фтористоводородной кислоты при $-55\,^{\circ}C$. U-образная трубка для электролиза была изготовлена из платины и снабжена пробками из плавикового шпата.

Получение свободного фтора считалось в 80-х гг. XIX в. одной из важнейших проблем неорганической химии. Поэтому сообщение А. Муассана о получении фтора произвело сенсацию в ученом мире. Парижская академия наук назначила специальную комиссию, которая подтвердила это открытие. А. Муассан подробно исследовал химические свойства фтора, получил некоторые его соединения с другими элементами (SiF_4, IF_5, CF_4, фторорганические соединения).

А. Муассан выделил ряд достаточно чистых металлов (с небольшой примесью углерода) — хром, марганец, молибден, вольфрам, уран, ванадий, цирконий и титан. Для этого он сконструировал специальную электрическую печь, нагреваемую вольтовой дугой.

АТОМНЫЕ ВЕСА (МАССЫ) ВО ВТОРОЙ ПОЛОВИНЕ XIX СТОЛЕТИЯ

В середине XIX в. химики применяли при стехиометрических расчетах несколько систем атомных и эквивалентных масс, что вело к путанице в написании формул соединений. Причины расхождений значений атомных масс были различны. Помимо использования Я. Берцелиусом и другими исследователями неправильных формул оксидов металлов, некоторые игнорировали закон Дюлонга и Пти. Многие химики определяли атомные массы, исходя из стремления экспериментально подтвердить гипотезу Праута. Наконец, неточность анализов, недостаточная чистота исходных для анализов веществ и другие причины оказывали влияние на определение атомных масс.

В 1840 г. В. Реньо[2], выполнивший обширные исследования с целью расширить область приложения закона Дюлонга и Пти и распространить его на химические соединения, предложил уменьшить вдвое атомную массу серебра и принять формулу оксида серебра Ag_2O вместо принимавшейся Я. Берцелиусом $Ag+2O$. Однако в то время это предложение не было принято. Ш. Жерар,

[1] *Анри Муассан* (1852—1907) работал в аптеке, в 1874 г. получил звание фармацевта первого класса, затем вел преподавательскую работу. В 1880—1883 гг. был лекционным ассистентом в Высшей фармацевтической школе. В 1886 г. — профессор токсикологии, в дальнейшем — профессор неорганической химии и общей химии Парижского университета. Помимо получения фтора, чистых металлов и т. д., вел исследования по неорганической химии.

[2] *Анри Виктор Реньо* (1810—1878) — французский физик и химик. С 1854 г. был директором Севрской фарфоровой фабрики. Выполнил много исследований в различных областях физики и химии, в частности широко изучал теплоемкость веществ. В 1840 г. вместе с Ж. Дюма предложил теорию типов.

исходя из молекулярной теории, уменьшил в два раза атомные массы многих металлов.

Что касается гипотезы Праута, то она привлекала особое внимание химиков. Первым, кто безусловно принял предложение В. Праута, был Томас Томсон. Он произвольно изменил атомные массы многих элементов, будучи уверен, что они должны быть кратными атомной массе водорода и выражаться целыми числами без дробей. Простота и кажущаяся достоверность идеи Праута делали ее настолько привлекательной, что даже во второй половине XIX в. ученые часто возвращались к проблеме ее экспериментального подтверждения.

Так, Ж. Мариньяк в 1842 г. пытался определить атомные массы галогенов. Он сразу же убедился, что атомная масса хлора настолько отклоняется от целого числа, что это не может быть объяснено ошибками опыта. Ж. Мариньяк принял гипотезу, что атомная масса первичной материи должна быть равна 0,5 (а не 1). Но и при таком допущении он не получил точных данных для подтверждения гипотезы Праута. Интересно отметить, что трудоемкие исследования по установлению атомных масс он вел совершенно один, без сотрудников и ассистентов.

Другой химик — Ж. С. Стас[1], прославившийся тщательными определениями атомных масс, был почти уверен в справедливости принципа Праута. Однако в результате многократно повторенных различными путями определений атомных масс ряда элементов он пришел «к абсолютному убеждению... и полной уверенности, что закон Праута... не что иное, как иллюзия, чистая спекуляция, определенно противоречащая опыту»[2].

Еще в 1840 г. Ж. Стас вместе с Ж. Дюма получили значения атомных масс для $C=12$ (при $O=16$) вместо прежнего 12,26, затем для хлора 35,45. Эти атомные массы долгое время считали наиболее достоверными. В 1865 г. Ж. Стас с большой тщательностью проверил закон постоянства состава и нашел, что в пределах точности взвешивания он верен. Еще ранее, на конгрессе в Карлсруэ, он выступил с предложением относить атомные массы к кислороду (при $O=16$). Это предложение было встречено благосклонно, но было принято лишь в конце столетия. В 1886 г. У. Крукс в докладе на собрании Британской ассоциации развития наук поддерживал идею первичной материи, на основе которой развил теорию эволюции элементов из «метаэлементов».

В более позднее время определениями атомных масс занимались многие ученые. Среди них, помимо Б. Браунера, был аме-

[1] *Жан Сэрве Стас* (1813—1891) — медик по образованию, работал у Ж. Дюма, изучая органические кислоты, альдегиды и сложные эфиры. Принял участие в разработке теории типов. Затем в течение двадцати пяти лет был учителем военной школы в Брюсселе, где и выполнил бо́льшую часть исследований по атомным массам. Принужденный из-за болезни горла уйти в отставку, Ж. Стас был комиссаром монетного двора и работал в своей частной лаборатории.

[2] Stas S. Bull. Acad. Roy. Belg. 1860. 10 p. 208.

риканец Т. Ричардс[1]. Вместе со своим руководителем Д. Куком (1827—1894) он работал над установлением отношения атомных масс Н : О и нашел, что оно равно 1 : 15,869. Т. Рихардс уточнил некоторые значения атомных масс.

В 1898 г. немецким химическим обществом была учреждена комиссия в составе Г. Ландольта (1831—1910), В. Оствальда и К. Зейберта (1851—1921) для решения вопроса о том, какие атомные массы должны быть признаны наиболее достоверными. Комиссия приняла в качестве базисного элемента кислород (при О=16) и составила официальную таблицу атомных масс. В 1900 г. была учреждена постоянная Международная комиссия, которая ежегодно публиковала таблицы атомных масс. В период первой мировой войны ее деятельность прекратилась и возобновилась в 1921 г. В дальнейшем Комиссия по атомным массам назначается конгрессами Международного союза по чистой и прикладной химии (IUPAC) (таблицы атомных масс публикуются раз в три года).

ГЛАВА XXII.

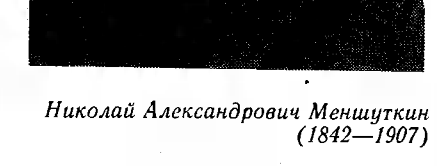
РУССКИЕ ХИМИКИ ВТОРОЙ ПОЛОВИНЫ XIX СТОЛЕТИЯ

КРУПНЕЙШИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ШКОЛЫ РОССИИ ВТОРОЙ ПОЛОВИНЫ XIX в.

Развитие химии в России во второй половине XIX в. характеризуется быстрым расширением исследовательской деятельности, возникновением научных школ и крупными открытиями русских ученых, выдвинувших химию в нашей стране на одно из первых мест в мире.

В течение всего XIX в. основными научными центрами в России были химические лаборатории университетов и других высших учебных заведений. Химическая лаборатория Академии наук потеряла свое былое значение ведущего научного учреждения. В то же самое время, с конца 60-х гг., в результате реформы преподавания химии в университетах число преподавателей значительно возросло. В 1867 г. Д. И. Менделеев занял кафедру химии в Петербургском университете. Для преподавания органической химии был приглашен А. М. Бутлеров, а Н. А. Меншуткин вел занятия по аналитической химии. Примеру Петербургского университета вскоре последовали и другие университеты России.

[1] *Теодор Уильям Ричардс* (1868—1928) вел исследования в Гарвардском университете у Дж. П. Кука. В конце столетия работал у В. Оствальда в Лейпциге и у В. Нернста в Геттингене. С 1901 г. — профессор Гарвардского университета. Вместе с учениками и сотрудниками уточнил атомные массы около тридцати элементов.



Николай Александрович Меншуткин (1842—1907)

В результате увеличения числа преподавателей химических дисциплин и быстрого развития научных исследований оживилась и научно-общественная деятельность русских ученых. По инициативе Д. И. Менделеева химическая секция первого съезда русских естествоиспытателей и врачей в самом начале 1868 г. приняла решение об учреждении Русского химического общества[1], которое избрало первым президентом Н. Н. Зинина. Журнал Русского химического общества начал издаваться с 1869 г. и сразу же получил мировое признание.

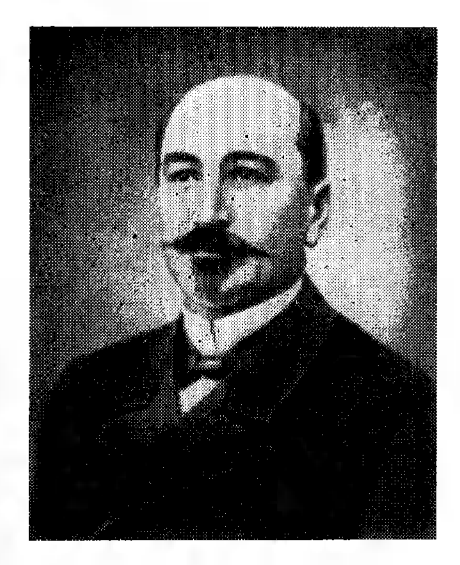
Русские химики были сосредоточены в столице страны — Петербурге. Здесь в университете в 1869 г. образовался триумвират выдающихся химиков (Д. И. Менделеев, А. М. Бутлеров и Н. А. Меншуткин), что в высшей степени содействовало улучшению преподавания и развитию исследований.

Николай Александрович Меншуткин (1842—1907) окончил в 1862 г. Петербургский университет и некоторое время работал за границей у А. Штреккера (1822—1871), А. Вюрца и Г. Кольбе.

С 1865 г. Н. А. Меншуткин в качестве приват-доцента читал в Петербургском университете органическую и аналитическую химию. В 1868 г. защитил докторскую диссертацию на тему «Синтез и свойства уреидов» и вскоре был избран профессором технической химии. Фактически он руководил занятиями по аналитической химии и в 1871 г. выпустил учебник «Аналитическая химия», выдержавший шестнадцать изданий и переведенный на иностранные языки. Кроме того, он впоследствии читал курс истории химии и опубликовал первое на русском языке оригинальное сочинение по истории химии[2]. С 1885 г. Н. А. Меншуткин читал в университете курс органической химии, замещая больного А. М. Бутлерова, а после стал профессором органической химии, передав руководство занятиями по аналитической химии Д. П. Коновалову. Н. А. Меншуткин принял деятельное участие в строительстве Петербургского политехнического института и с 1901 г. был деканом металлургического факультета.

[1] В 1872 г. при Петербургском университете было создано Русское физическое общество. В 1876 г. организовалось единое Русское физико-химическое общество. Журнал общества стал называться «Журнал русского физико-химического общества». Он выходил до 1930 г., а затем общество стало выпускать несколько журналов.

[2] См.: Меншуткин Н. Очерк развития химических воззрений. Спб., 1888.



Дмитрий Петрович Коновалов (1856—1929)

Первые работы Н. А. Меншуткина относились к органической химии. В 1887 г. он предпринял исследование скорости химических превращений, результаты которого были опубликованы в серии статей под общим заглавием «Исследование влияния изомерии спиртов и кислот на образование сложных эфиров». В этой работе было обнаружено большое влияние на скорость реакций растворителя, разбавления и строения реагирующих веществ. Данные, полученные Н. А. Меншуткиным, послужили исходными для важнейших обобщений в области кинетики химических процессов, сделанных Я. Вант-Гоффом.

Среди учеников А. М. Бутлерова следует особо отметить Е. Е. Вагнера. Ближайшим сотрудником и помощником А. М. Бутлерова многие годы был М. Д. Львов[1], руководивший занятиями как студентов, так и практикантов, окончивших университет и специализировавшихся по органической химии.

В лабораториях Петербургского университета начинали работать молодые химики, получившие впоследствии известность своими исследованиями, в частности А. Е. Фаворский, И. А. Кондаков и А. И. Горбов. В лаборатории Н. А. Меншуткина занимался исследованиями Д. П. Коновалов.

Дмитрий Петрович Коновалов (1856—1929) по окончании Горного института продолжал образование в Петербургском университете, который закончил в 1880 г. Работал здесь же в качестве лаборанта, а с 1886 г. получил профессуру по аналитической химии. После ухода Д. И. Менделеева из университета занял кафедру общей химии. Затем занимал административные должности (товарищ министра) и в 1916 г. вернулся к научно-преподавательской деятельности, стал профессором Технологического института. С 1918 по 1922 г. назначен профессором Горного института и директором Химико-энергетического института в Днепропетровске. С 1922 г. — директор Главной палаты мер и весов. С 1923 г. был избран академиком.

В своей магистерской диссертации «Об упругости пара растворов» (1884) сформулировал известные законы, носящие его имя и лежащие в основе техники перегонки смесей жидкостей. В докторской диссертации «Роль контактных действий в явлениях диссоциации» (1885) Д. П. Коновалов высказал важные для дальнейшего развития учения о катализе и химической кинетике взгляды о контактном действии твердых поверхностей.

---

[1] *Михаил Дмитриевич Львов* (1848—1899) — работал в лаборатории А. М. Бутлерова с 1871 г. Только в конце жизни стал профессором в Технологическом институте. Получил тетраметилметан и изучал реакции хлорирования, окисления, полимеризации и др.

Д. П. Коновалов создал большую школу физикохимиков. Многие из его учеников получили известность своими выдающимися исследованиями. Среди них Е. В. Бирон (1874—1919), М. С. Вревский (1871—1929), А. А. Байков (1870—1946), И. И. Жуков (1880—1949), А. И. Бродский (1895—1970) и др.

В Петербурге во второй половине XIX в. работали многие видные химики. Так, в 1859—1860 гг. Н. Н. Соколов[1] и А. Н. Энгельгардт[2] организовали по примеру У. Жерара частную химическую лабораторию (в ней могли работать все желающие). Они основали «Химический журнал», который был первым печатным органом русских химиков, и организовали химический кружок. Лаборатория Соколова и Энгельгардта просуществовала всего лишь три года, но сыграла большую роль в истории организации химической общественности в России.

Среди других петербургских химиков следует назвать Л. Н. Шишкова — крупного специалиста по химии взрывчатых веществ. Он обстоятельно исследовал состав и строение гремучей и фульминовой кислот, а также получил несколько нитросоединений (тетранитрометан и нитроформ).

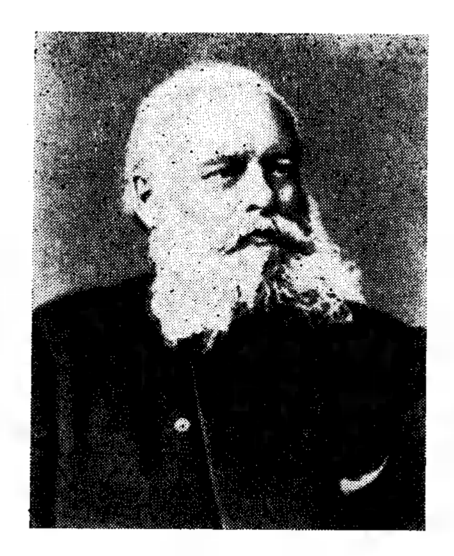
В Петербургском технологическом институте в течение тридцати лет вел преподавательскую работу Ф. Ф. Бейльштейн. Его работы относятся к химии ароматических соединений. В 1880—1883 гг. одновременно с В. В. Марковниковым Ф. Ф. Бейльштейн (совместно с А. А. Курбатовым, 1851—1903) изучал состав бакинской нефти и показал, что в отличие от пенсильванской нефти она содержит алициклические соединения. Наибольшую известность Ф. Ф. Бейльштейн получил как создатель справочника по органической химии, которым пользуются и в настоящее время.

Ученик Н. Н. Зинина, профессор Медико-хирургической академии в Петербурге А. П. Бородин один из первых исследовал реакцию конденсации альдегидов, получил альдоль независимо от А. Вюрца. Большое значение имел метод Бородина по получению фторорганических (ароматических) соединений. А. П. Бородин был выдающимся деятелем русской культуры. В старейшем Московском университете кафедру химии в 1873 г. занял В. В. Марковников, основавший первую московскую школу химиков.

---

[1] *Николай Николаевич Соколов* (1826—1877) по окончании Петербургского университета работал у Ю. Либиха, затем у Ш. Жерара. В 1859 г. защитил докторскую диссертацию «О водороде в органических соединениях», затем был доцентом и профессором в Петербургском университете. С 1865 по 1872 г. — профессор Новороссийского университета (в Одессе). С 1872 г. — профессор Лесного института в Петербурге.

[2] *Александр Николаевич Энгельгардт* (1832—1893) — видный химик (органик и агрохимик) и публицист, опубликовавший до четырехсот статей. С 1866 г. — профессор Лесного института, где вместе со своим учеником П. А. Лачиновым вел исследования. За участие в движении народников был выслан в деревню.



Владимир Васильевич Марковников (1838—1904)

Владимир Васильевич Марковников (1838—1904) учился в Казанском университете. В студенческие годы он увлекался технологией, которую преподавал М. Я. Киттары (1824—1880). С 1857 г. В. В. Марковников серьезно увлекся химией под влиянием А. М. Бутлерова, только что вернувшегося из заграничной поездки и высказывавшего на лекциях новые идеи о конституции соединений.

По окончании университета В. В. Марковников вел преподавательскую работу по аналитической химии. Первое крупное исследование было представлено им в 1865 г. в качестве магистерской диссертации «Об изомерии органических соединений». Получив заграничную командировку, он работал некоторое время у Э. Эрленмейера в Мюнхене и у Г. Кольбе в Лейпциге, где вел самостоятельные эксперименты.

Вернувшись в Казань, В. В. Марковников был доцентом, а через два года, в 1869 г., защитил докторскую диссертацию на тему «Материалы к вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях». Высказанные здесь мысли и положения оказали большое влияние на развитие теории химического строения.

После переезда А. М. Бутлерова в Петербург В. В. Марковников стал профессором химии в Казани, но вскоре вынужден был покинуть университет в знак протеста против увольнения прогрессивного профессора П. Ф. Лесгафта. Он получил кафедру химии в Новороссийском университете, но через два года принял приглашение Московского университета и с 1873 г. занял здесь кафедру химии.

Деятельность В. В. Марковникова в Москве ознаменовалась выдающимися исследованиями и созданием химической школы. С конца 70-х гг. он приступил к изучению кавказской нефти. В 1881 г. совместно со своим ассистентом В. Н. Оглоблиным он опубликовал работу «Исследование кавказской нефти». Вслед за ней появились и другие сообщения по этому же вопросу.

•

В. В. Марковникову принадлежат крупные заслуги в постановке и выяснении проблемы взаимного влияния атомов в органических соединениях. Хорошо известны сформулированные им правила присоединения, а также замещения водорода галогенами. Многие молодые ученые желали работать в его лаборатории, чтобы усовершенствовать свои знания под руководством В. В. Марковникова. Так, у него работал А. П. Сабанеев (1843—1923), впоследствии профессор общей химии Московского университета. Ему принадлежит в частности исследование по определению молекулярной массы коллоидов. Среди учеников В. В. Марковникова в 80-х гг. следует назвать М. И. Коновалова (1858—1906), получившего известность своими работами по нитрованию парафиновых углеводородов. В 1893 г. в диссертации

«Нитрующее действие азотной кислоты на углеводороды предельного характера» он продемонстрировал один из важных путей «оживления парафинов», отличающихся крайней химической инертностью. В 1899 г. М. И. Коновалов был назначен директором Киевского политехнического института, где продолжал свои исследования. К школе Марковникова принадлежали также Н. М. Кижнер, А. М. Беркенгейм (профессор Московского института тонкой химической технологии), А. А. Яковкин (профессор Ленинградского технологического института), А. Н. Реформатский (профессор Московского университета и один из организаторов высшего образования в советское время), М. Н. Попов и Е. С. Пржевальский (впоследствии профессор Московского университета).

С 1893 г. заведующим кафедрой органической химии Московского университета был назначен Н. Д. Зелинский. Плодотворной была деятельность профессора Московского университета В. Ф. Лугинина (1834—1911) — основателя термохимической лаборатории университета.

Лаборатория В. Ф. Лугинина пользовалась большой популярностью у молодых ученых. Среди ее сотрудников были талантливые исследователи, в частности П. В. Зубов, А. Н. Щукарев, В. В. Свентославский (впоследствии ведущий профессор Варшавского университета), а в дальнейшем М. М. Попов, И. П. Осипов и др. Со времени В. Ф. Лугинина термохимические и калориметрические исследования в Московском университете стали традиционными и продолжаются в настоящее время.

Вторым после Московского университета научным центром химии в Москве была Петровская (ныне Тимирязевская) сельскохозяйственная академия. Здесь работали ученые Бутлеровской школы. Среди них большая роль принадлежит Г. Г. Густавсону (1842—1908). По окончании Петербургского университета он работал ассистентом у А. М. Бутлерова (1869—1873) и после защиты магистерской диссертации стал профессором Московской сельскохозяйственной академии (1875), где им была выполнена докторская диссертация «Органические соединения в их отношении к галоидным солям алюминия» (1884).

Исследования Г. Г. Густавсона были посвящены изучению каталитического действия хлорида алюминия на превращения органических веществ. Большие заслуги принадлежат ему в синтетических исследованиях с применением реакции Фриделя—Крафтса.

После Г. Г. Густавсона профессором химии в Московской сельскохозяйственной академии был Н. Я. Демьянов (1861—1938). Здесь продолжали работать М. И. Коновалов и А. Е. Чичибабин (1871—1944).

Во второй половине XIX в. получила свое развитие Казанская школа химиков. После В. В. Марковникова ее возглавил А. М. Зайцев.

Александр Михайлович Зайцев (1841—1910) по окончании Казанского университета в 1862 г. отправился за границу для продолжения образования. Он работал в лаборатории Г. Кольбе в Марбурге и у А. Вюрца в Париже и снова у Г. Кольбе. В Казань вернулся в 1865 г., где получил должность доцента. В 1870 г. он защитил докторскую диссертацию, посвященную превращению жирных кислот в соответствующие алкоголи и превращению нормального бутилового спирта во вторичный спирт.

Исследования А. М. Зайцева были продолжением и развитием синтезов, осуществленных А. М. Бутлеровым. Он разработал общие методы получения спиртов различных классов, а также рассмотрел вопрос о порядке присоединения галогеноводородных кислот к непредельным соединениям и их отщепления. А. М. Зайцев исследовал способы получения непредельных кислот, оксикислот и лактонов, имеющих большое значение в жировой и мыловаренной промышленности.

В лаборатории Казанского университета в дальнейшем начинали свою научную деятельность Е. Е. Вагнер[1], С. Н. Реформатский (1860—1935), А. А. Альбицкий (1860—1920) и виднейшие советские химики А. Е. Арбузов и Ф. М. Флавицкий. Докторская диссертация Ф. М. Флавицкого на тему «О некоторых свойствах терпенов в их взаимных отношениях» (1881) служила основой для развития химии терпенов. Исследования его более позднего времени посвящены различным вопросам неорганической химии.

Среди других ученых, работавших в Казани, следует назвать братьев М. М. и К. М. Зайцевых, Е. И. Любарского, И. И. Канонникова (1854—1902) и А. Я. Богородского (1870—1944). В это же время значительно оживилась исследовательская деятельность химиков Киевского университета. В конце 60-х гг. кафедру химии здесь занял П. П. Алексеев.

Петр Петрович Алексеев (1840—1891) был учеником А. А. Воскресенского. По окончании Петербургского университета (по традиции тех времен) он отправился за границу и в течение трех лет работал в лабораториях А. Вюрца в Париже и Э. Эрленмейера в Гейдельберге. По возвращении в Петербург в 1862 г. он вскоре вновь получил заграничную командировку и на этот раз работал в различных лабораториях, в частности у Ф. Вёлера в Геттингене. В 1865 г. был назначен доцентом Киевского университета, а в 1868 г. — профессором химии.

Работы П. П. Алексеева были посвящены в основном органической химии. В докторской диссертации «Монография азосоединений» (1867) он описал метод восстановления нитробензола в азобензол в присутствии цинковой пыли в спиртовом растворе.

[1] *Егор Егорович Вагнер* (1849—1903) по окончании Казанского университета работал в лаборатории А. М. Зайцева, затем в Петербурге у А. М. Бутлерова и Н. А. Меншуткина. С 1882 г. — профессор Ново-Александрийской сельскохозяйственной академии, а с 1886 г. — Варшавского университета и Политехнического института. Главным направлением исследований было окисление органических соединений, содержащих кратные связи. Он установил строение ряда терпенов, доказав их непредельный характер, а также определил строение α-пинена — важнейшей составной части скипидаров (сосновых).

Следует отметить широкую научно-литературную деятельность П. П. Алексеева. Ему принадлежит несколько учебных пособий по органической и аналитической химии и другие сочинения. Он перевел на русский язык некоторые сочинения Ш. Жерара и С. Канниццаро, чем способствовал распространению в России прогрессивных научных идей и представлений.

Известны научные труды по технологии свеклосахарного производства профессора Киевского университета Н. А. Бунге (1842—1914).

Известность получили исследования химика-органика А. П. Эльтекова (1846—1894), в дальнейшем профессора Харьковского университета, а также И. Г. Борщова и С. Н. Реформатского. Среди ученых-химиков Харьковского университета следует назвать Н. Н. Бекетова, заведовавшего кафедрой химии в течение тридцати лет.

Николай Николаевич Бекетов (1827—1911) по окончании Казанского университета (1849) работал в лаборатории Н. Н. Зинина в Медико-хирургической академии. В 1855 г. он перешел в Харьковский университет, где с 1859 г. занял кафедру химии. После избрания в Академию наук (1886) он переехал в Петербург.

Первые исследования Н. Н. Бекетова относятся к области органической химии. В Харькове его интересовали главным образом вопросы неорганической химии, имеющие теоретическое значение. В докторской диссертации на тему «Исследования над явлениями вытеснения одних элементов другими» (1865) он описал свои многочисленные опыты по вытеснению металлов из растворов солей водородом, а также другими металлами.

Н. Н. Бекетов установил возможность восстановления некоторых металлов из оксидов металлическим алюминием, что позднее легло в основу алюмотермии. В петербургский период своей деятельности он выполнил несколько термохимических исследований, определив теплоты образования многих неорганических соединений.

Преподавательская деятельность ознаменовалась введением им курса «Физическая химия» (задолго до официального отделения этой науки). Впервые курс физической химии был прочитан в Харькове в 1865 г.

Н. Н. Бекетов широко известен как общественный деятель. Он выступал с научно-популярными лекциями, читал химию на Высших женских курсах. Учениками Бекетова были А. П. Эльтеков, И. П. Осипов (впоследствии профессор Харьковского университета), Ф. М. Флавицкий, В. Ф. Тимофеев.

В Новороссийском университете, основанном в 1865 г. на базе Ришельевского лицея в Одессе, профессором химии со времени основания университета был Н. Н. Соколов, организовавший здесь хорошо оборудованную лабораторию. Главным сотрудником и помощником Н. Н. Соколова был А. А. Вериго (1837—1905) — воспитанник Петербургского университета, который стал профессором химии с 1871 г. После ухода Н. Н. Соколова кафед-

ру химии некоторое время занимал В. В. Марковников, а затем она перешла к А. А. Вериго.

Учениками и сотрудниками Н. Н. Соколова и А. А. Вериго были В. М. Петриев (Петриашвили), впоследствии профессор технической химии университета (с 1879), а также воспитанник Новороссийского университета П. Г. Меликов (Меликишвили). В 1917 г. П. Г. Меликов основал Тбилисский университет. Одним из учеников А. А. Вериго и П. Г. Меликова необходимо назвать Н. Д. Зелинского. Основным направлением их исследований была органическая химия.

Из этого обзора очевидно, что научно-исследовательская деятельность многих русских ученых ознаменовалась крупными открытиями. Среди них были теория химического строения А. М. Бутлерова и периодический закон Д. И. Менделеева, оказавшие большое влияние на развитие мировой науки. Университетский период развития химии в России, как и в других странах Европы, оказался плодотворным. Наибольший интерес для русских химиков представляла органическая химия. Ученые России исследовали различные классы органических соединений, разработали важные методы их синтеза, открыли ряд закономерностей и правил, фиксирующих направление и течение реакций, получивших большое значение в дальнейшем развитии науки. Вместе с тем большинство русских химиков этого периода, вопреки пропагандировавшейся тогда доктрине «чистой науки», приняли непосредственно участие в разработке важных для развития экономики страны научно-технических проблем. В особенности большое значение получили исследования, связанные с добычей и переработкой нефти, использованием нефтепродуктов, а также в области металлургии, энергетики и других отраслей промышленности и сельского хозяйства.

ГЛАВА XXIII.

РАДИОАКТИВНОСТЬ И СТРОЕНИЕ АТОМА

ОТКРЫТИЯ В ОБЛАСТИ ФИЗИКИ В КОНЦЕ XIX СТОЛЕТИЯ

Конец XIX в. ознаменовался крупными экспериментальными открытиями в области физики, оказавшими огромное влияние на все дальнейшее развитие науки. При этом особую роль сыграло открытие рентгеновских лучей (1895), радиоактивности (1896), а также установление массы и элементарного заряда электрона.

Еще М. Фарадей и его современники проявляли интерес к явлениям прохождения электричества через газы. В середине XIX в. для исследования этих явлений применяли запаянные

стеклянные трубки, наполненные разреженным газом (в концы их монтировались электроды). В 1859 г. немецкий физик Ю. Плюккер (1801—1868) установил, что при достаточно сильном разрежении в трубке и приложении к электродам высокого напряжения газ начинает светиться. Светло-голубое свечение распространяется от катода к аноду. Е. Гольдштейн (1850—1930) предложил назвать возникающее свечение катодными лучами (1876). Три года спустя В. Крукс, работавший с большими разрежениями газа, обнаружил, что в этих условиях свечение газа прекращается, но стекло трубки флюоресцирует зеленоватым светом. В. Крукс пришел к выводу, что флюоресценция стекла вызывается невидимыми катодными лучами, и доказал, что эти лучи распространяются прямолинейно от катода к аноду.

В 1895 г. французский физик Жан Перрен (1870—1942) установил, что катодные лучи отклоняются в магнитном поле от прямолинейного пути и состоят из отрицательно заряженных частиц.

В том же 1895 г., изучая свойства катодных лучей, немецкий физик Вильгельм Конрад Рентген (1845—1923) обнаружил новый вид излучения, названный им Х-лучами. Если большую индукционную катушку разрядить через трубку Крукса или другой подобный прибор и при этом трубку поместить в плотно прилегающий футляр из тонкого черного картона, то можно наблюдать, что находящийся поблизости флюоресцирующий экран (покрытый платиносинеродистым барием) начинает светиться в темной комнате. В. Рентген нашел, что Х-лучи проходят через многие материалы, непрозрачные для обычного света, например ткани организма, исключая кости, и вызывают флюоресценцию различных веществ, таких, как стекло, минералы и т. д. Он обнаружил, что Х-лучи в отличие от катодных не отклоняются от своего пути в магнитном поле. Они образуются в том месте трубки Крукса, на которое падают катодные лучи (антикатод). Уже через несколько недель после открытия Х-лучей, названных вскоре рентгеновскими, они нашли применение в медицинской практике.

О природе рентгеновских лучей велись споры. Некоторые физики полагали, что они представляют собой поток материальных частиц, другие считали, что они аналогичны лучам обычного света. Лишь в 1913 г. Макс Лауэ (1879—1960), Вальтер Фридрих (1883—1968) и Пауль Книппинг (1883—1935) обнаружили дифракцию этих лучей при прохождении через кристаллы. Они подтвердили тем самым точку зрения о том, что рентгеновские лучи представляют собой коротковолновые световые лучи. Это открытие легло в основу рентгенографии (лауэграммы).

Сообщение В. Рентгена об открытии Х-лучей датировано 28 декабря 1895 г. А 20 января 1896 г. математик Анри Пуанкаре (1854—1912) в своем выступлении на заседании Парижской академии наук высказал мнение, что рентгеновские лучи связаны с

флюоресценцией стекла в том месте круксовой трубки, куда попадают катодные лучи, и что для их получения не нужно никакой круксовой трубки, а достаточно иметь лишь сильно флюоресцирующее вещество.

Присутствовавший на этом заседании Анри Беккерель (1852—1908) — потомственный физик — решил проверить предположение А. Пуанкаре и исследовать флюоресценцию некоторых материалов из коллекции его отца. Для опытов А. Беккерель выбрал сильно флюоресцирующее вещество — двойной сульфат уранила. Уже 24 февраля 1896 г. он смог сообщить Парижской академии, что этот минерал после облучения на солнце дает излучение, действующее на фотопластинку, завернутую в черную непроницаемую для света бумагу. Однако уже через несколько дней, случайно проявив пластинку с положенным сверху образцом соли уранила, которая была завернута в черную бумагу и не подвергалась облучению на солнце, А. Беккерель с удивлением обнаружил на ней черное пятно, соответствующее по контуру лежавшему на ней образцу минерала.

Таким образом, стало очевидным, что урановая соль испускала без предварительного облучения какие-то невидимые лучи. Дальнейшие опыты привели к выводу, что и другие соли урана обладают такими же свойствами. 2 марта 1896 г. А. Беккерель отметил, что обнаруженное явление «не может быть приписано излучению видимого света, действующего путем флюоресценции». Он обнаружил также, что невидимое урановое излучение, подобно рентгеновским лучам, разряжает электроскоп вследствие ионизации воздуха.

К концу XIX в. относится и открытие электрона. Идея дискретной структуры электричества вытекает из известных законов электролиза, открытых М. Фарадеем в 1834 г. Однако лишь в 1874 г. английский ученый Дж. Стоней (1826—1911) высказал идею, что электричество состоит из отдельных элементарных зарядов, связанных с атомами. В 1891 г. он предложил для элементарного заряда электричества название «электрон». Впрочем, подобные же идеи высказывались в 80-х гг. XIX в. и другими учеными, в частности Г. Гельмгольцем. Определение величины элементарного заряда электрона и его массы неразрывно связано с изучением катодных лучей. Попытки такого определения были предприняты почти одновременно многими учеными. В 1897 г. немецкий физик Э. Вихерт (1861—1928) пришел к выводу, что катодные лучи представляют собой поток отрицательно заряженных частиц, или «электрических атомов», отличающихся от обычных атомов значительно меньшими размерами. Их масса, по Вихерту, составляет от $^1/_{4000}$ до $^1/_{2000}$ массы атома водорода. Заряд их неизменен.

Несколько позднее, в том же 1897 г., Дж. Дж. Томсон (1856—1940) нашел отношение e/m (заряда к массе электрона), которое оказалось ошибочным, как и определения других исследователей. Лишь в начале текущего столетия (1909) Р. Милликен (1868—1953) в США получил методом оседающих заряженных капелек масла значение заряда электрона, равное $4{,}65\cdot10^{-10}$ эл. ст. ед. Масса электрона оказалась равной $^1/_{1837}$ массы атома водорода.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИОАКТИВНОСТИ МАРИЕЙ И ПЬЕРОМ КЮРИ

Открытое А. Беккерелем урановое излучение и его загадочные свойства привлекли пристальное внимание многих, главным образом молодых, ученых, начавших уже в 1897 г. соответствующие исследования. Среди них прежде всего надо назвать М. Склодовскую-Кюри[1] и Пьера Кюри[2].

В поисках темы для докторской диссертации она заинтересовалась урановым излучением и с 1897 г. приступила к их исследованию. Первоначально М. Склодовская поставила перед собой ограниченную задачу — определение интенсивности излучения, испускаемого различными минералами. Она установила, что лучи Беккереля дают, помимо урановых солей, также и соли тория[3]. Вскоре в исследования М. Склодовской включился и П. Кюри.

В 1898 г. супругами Кюри было обнаружено, что некоторые урановые минералы, особенно смоляная обманка из Богемии, дают значительно более интенсивное излучение сравнительно с обычными солями урана. Они предположили, что в таких минералах содержатся примеси очень активного элемента. Действительно, в результате химического анализа смоляной обманки было обнаружено присутствие в нем неизвестного металла, соседа висмута в периодической системе, который супруги Кюри предложили назвать полонием. В сообщении об этом открытии Парижской академии впервые фигурирует термин «радиоактивность» для обозначения излучения.

Количество высокоактивной примеси в смоляной обманке

---

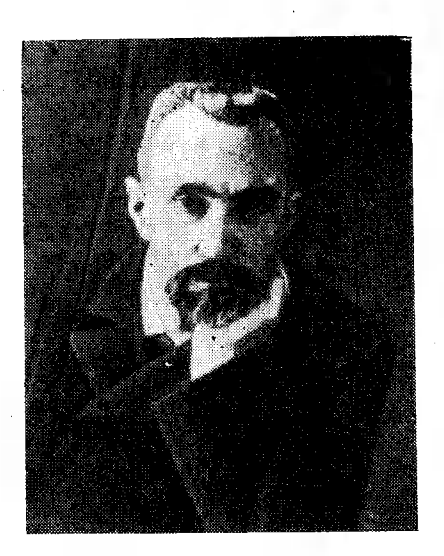
[1] *Мария Склодовская-Кюри* (1867—1934) родилась в Варшаве в семье учителя. По окончании гимназии, не имея возможности получить высшее образование на родине, она отправилась в Париж, где в 1891 г. поступила в университет. С 1893 г. работала препаратором в лаборатории Габриэля Липпмана (1845—1921) в контакте с молодым физиком П. Кюри и выполнила исследование магнитных свойств сталей. В 1895 г. она вышла замуж за П. Кюри.

[2] *Пьер Кюри* (1859—1906) — сын врача в Париже, получил хорошее домашнее образование. Уже в 18-летнем возрасте стал лиценциатом физики, а с 1878 г. начал преподавательскую деятельность. Одновременно вместе с братом начал изучать кристаллическое состояние. Братья Кюри открыли пьезоэлектрические явления и выполнили важные исследования о законах симметрии кристаллов. Докторская диссертация (1895) была посвящена исследованиям магнитных свойств тел. С 1898 г. занялся исследованиями радиоактивности. С 1904 г. — профессор физики Парижского университета. Ему принадлежат важные открытия, в частности обнаружение самопроизвольного выделения теплоты солями радия. В 1903 г. вместе с женой М. Склодовской-Кюри стал лауреатом Нобелевской премии. Трагически погиб 19 апреля 1906 г.

[3] Независимо этот факт был установлен Г. К. Шмидтом в Германии.



Мария Склодовская-Кюри (1867—1934)



Пьер Кюри (1859—1906)

оказалось весьма небольшим, и исследователи испытывали нужду в приобретении минерала, стоимость которого была высокой. Не имея средств на покупку смоляной обманки, они, к счастью, добились бесплатного получения из Богемии остатков от переработки минерала. В результате чрезвычайно кропотливого и полного анализа больших количеств таких остатков они уже в конце 1898 г. получили несомненные указания о существовании еще одного высокоактивного элемента — аналога бария. Этот новый элемент они предложили назвать радием (radius — луч, *лат.*). Э. Демарсе при исследовании спектра фракции, содержащей сульфаты бария и радия, обнаружил новую характерную линию радия.

Перед П. и М. Кюри возникла задача выделения хотя бы небольших количеств солей полония и радия с целью определения их атомных масс. Эта работа оказалась крайне тяжелой и велась в исключительно неблагоприятных условиях в заброшенном сарае, в котором зимой температура доходила до 6°, летом же во время дождя крыша сарая протекала. М. Склодовская-Кюри вспоминала впоследствии: «Мне приходилось обрабатывать в день до 20 кг первичного материала, и в результате весь сарай был заставлен большими химическими сосудами с осадками и растворами; изнурительный труд переносить мешки, сосуды, переливать растворы из одного сосуда в другой, по нескольку часов подряд мешать кипящую жидкость (железным шкворнем длиной почти в мой рост) в чугунном тазу»[1]. В таких условиях работа супругов Кюри продолжалась с 1898 по 1902 г.

[1] Кюри Е. Мария Кюри. Атомиздат. М., 1968, с. 155.

В 1902 г. в распоряжении исследователей оказался наконец 0,1 г радиевой соли, и атомная масса радия оказалась равной 225. М. Склодовская-Кюри предложила поместить новый металл в периодической системе в группе щелочноземельных металлов ниже бария. Открытием полония и радия завершился важный этап работы супругов Кюри. Конечно, их исследования не ограничивались лишь тяжелыми и громоздкими операциями выделения из остатков смоляной обманки новых элементов. Они интересовались природой и причинами радиоактивного излучения. В этом отношении на первых порах приходилось, однако, довольствоваться лишь гипотезами. Из ранних соображений, высказанных М. Склодовской-Кюри, заслуживает упоминания положение, что радиоактивность есть свойство материи. В дальнейшем (1902) это положение было уточнено и расширено. Между тем исследования радиоактивности проводили и другие ученые в разных странах. В Канаде Э. Резерфорд в 1899 г. обнаружил неоднородность радиоактивного излучения урана. Легко поглощаемую часть излучения он назвал α-лучами, менее поглощаемую — β-лучами. Однако главным центром исследований на рубеже XIX и текущего столетий продолжала оставаться лаборатория супругов Кюри. Один из немногих добровольных сотрудников Кюри — А. Дебьерн (1874—1949), изучая состав смоляной обманки, обнаружил в 1899 г. еще один новый радиоактивный элемент, названный актинием. В это же время было установлено отклонение лучей Беккереля в магнитном поле. Наконец, были открыты γ-лучи и получены также первые данные о действии радиоактивных излучений на организм, указавшие на большую опасность работы с радиоактивными веществами.

В 1903 г. М. Склодовская-Кюри успешно защитила докторскую диссертацию «Исследование радиоактивных веществ». В ней были подробно описаны свойства радиоактивных излучений, в частности их отношение к магнитному полю. Она продолжала исследовательскую и преподавательскую работу. В апреле 1906 г. погиб П. Кюри, и М. Кюри заняла его место профессора физики в Парижском университете. Она была первой женщиной — профессором университета. Здесь она впервые стала читать специальный курс «Радиоактивность». Наконец, заслуги М. Склодовской-Кюри получили широкое признание. Вскоре на правительственные и общественные средства были созданы крупные научные учреждения по исследованию радиоактивности — Радиевый институт в Париже и Институт по изучению радиоактивности в Варшаве. Начиная с 1910 г. М. Кюри возглавила несколько лабораторий, в которых под ее руководством получили подготовку многие молодые исследователи радиоактивности разных стран. В числе учеников была дочь Ирен и ее муж Фредерик Жолио-Кюри (впоследствии один из крупнейших физиков).

Заслуги М. Кюри и ее супруга П. Кюри были отмечены мно-

14 Заказ № 4541

гими учеными отличиями и наградами. М. Кюри — дважды лауреат Нобелевской премии. В 1907 г. она была избрана членом-корреспондентом Петербургской академии наук, а в 1926 г. стала почетным членом Академии наук СССР.

РАДИОАКТИВНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

В 1899 г. Э. Резерфорд в Канаде, открывший α- и β-лучи, начал исследования радиоактивности тория. В процессе этих работ сотрудник Э. Резерфорда — Р. Оуэнс (1870—1940) установил, что на радиоактивность солей тория сильное влияние оказывают потоки воздуха, очевидно переносившие частицы радиоактивных веществ. В том же 1899 г. супруги Кюри обнаружили, что все предметы, находившиеся некоторое время поблизости от препаратов радия, становятся радиоактивными. Это явление было названо индуцированной радиоактивностью. Такая радиоактивность быстро убывает и через сутки становится незаметной.

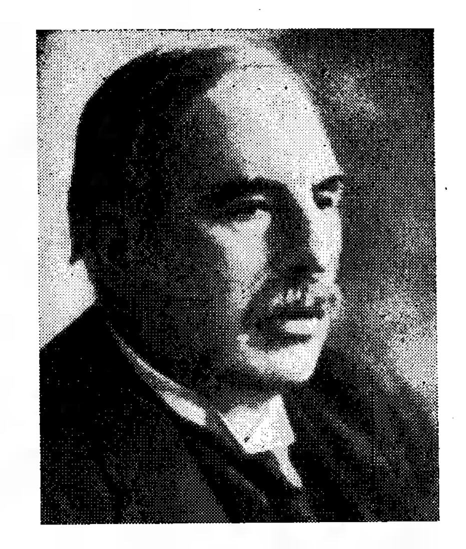
В 1900 г. Э. Резерфорд открыл, что соединения тория непрерывно выделяют радиоактивный газ, названный им эманацией тория. Он нашел, что скорость уменьшения радиоактивности эманации подчиняется экспоненциальному закону:

$$I = I_0 e^{-\lambda t},$$

где I — активность, соответствующая моменту времени t, I_0 — начальная активность и λ — константа. Этот закон оказался применимым и к другим случаям радиоактивного распада.

Вскоре немецкий физик Ф. Э. Дорн (1840—1916) обнаружил, что соли радия, подобно торию, способны выделять эманацию радия, свойства которой отличаются от эманации тория, в частности потеря ее активности происходит медленнее. Вскоре была открыта и эманация актиния. В 1900 г. В. Крукс выделил из урановых соединений химическим путем элемент (радиоэлемент — продукт радиоактивного распада), названный «уран-X». При спектроскопическом исследовании этого элемента, однако, не удалось обнаружить новых линий.

В начале текущего столетия было сделано еще несколько подобных открытий радиоэлементов. В 1902 г. Э. Резерфорд[1] и Ф. Содди[2] установили, что эманация тория не вступает во взаимодействие даже с весьма активными веществами и представляет собой инертный газ. Было показано также, что радиоактивный распад тория происходит в несколько стадий.


Эрнест Резерфорд (1871—1937)

Все эти открытия вызвали естественную потребность в изучении взаимной связи между продуктами радиоактивных превращений урана, радия, тория и актиния. Уже в 1903 г. Э. Резерфорд и Ф. Содди сделали ряд важных выводов. Было показано, что существует тесная связь между индуцированной активностью и эманациями радия и тория. В результате установления отклонения α-лучей в магнитном поле в противоположном направлении по отношению к β-лучам Э. Резерфорд и Ф. Содди получили новые подтверждения, что продукты радиоактивного распада представляют собой материальные образования.

Была высказана теория, что радиоактивные элементы находятся в состоянии постоянных превращений, сопровождаемых выделениями радиоактивных излучений. Радий, испуская α-лучи, превращается в эманацию радия, но и она с выделением α-лучей распадается, превращаясь в новый элемент. Именно этот твердый элемент и осаждается на различных предметах, находящихся в контакте с эманацией, что и служит причиной индуцированной радиоактивности.

Э. Резерфорд и Ф. Содди определили начальные стадии распада урана, радия и тория. Одновременно они высказали утверждение, что радий — один из промежуточных продуктов радиоактивных превращений урана и тория. В том же 1903 г. В. Рамзай и Ф. Содди спектроскопически исследовали эманацию радия. Наблюдая изменение спектра во времени, они обнаружили через несколько дней наличие в спектре линии гелия, который не мог быть введен в трубку вместе с эманацией. Возникло предположение, что гелий образовался из эманации радия, и оно было с несомненностью доказано через несколько дней. Путем тщательных опытов Э. Резерфорду удалось доказать, что α-лучи представляют собой не что иное, как ионизированный гелий. Чем больше α-излучения образуется в результате радиоактивного распада, тем больше гелия обнаруживается в эманации. Тем самым было неопровержимо доказано, что при радиоактивном распаде происходят атомные превращения. Этот важнейший факт

[1] *Эрнест Резерфорд* (1871—1937) — уроженец Новой Зеландии. По окончании университета он некоторое время работал в Кэмбридже у Дж. Дж. Томсона. С 1897 по 1907 г. был профессором университета в Монреале (Канада), затем занял кафедру физики в Манчестере (Англия), а с 1919 г. стал директором Кавендишевской лаборатории в Кембридже, основал крупную школу физиков, в числе его учеников — Дж. Чэдвик, Г. Мозли, Н. Бор, Г. Гейгер, П. Л. Капица, Ю. Б. Харитон и др.

[2] *Фредерик Содди* (1877—1956) — крупный радиохимик. По окончании Оксфордского университета работал у Э. Резерфорда в Канаде, а с 1903 по 1904 г. — у В. Рамзая. Был в дальнейшем профессором ряда английских университетов.

получил большое значение в химии. В течение многих веков считалось непреложной истиной положение о вечности и неизменности атомов. И вот обнаружилось, что некоторые тяжелые элементы постоянно самопроизвольно распадаются, образуя новые элементы, которые в свою очередь дают опять новые элементы. Исходные радиоактивные элементы (уран, торий и актиний) оказываются родоначальниками как бы семейств элементов, связанных между собой узами родства. Конечным членом распада в этих семействах оказался свинец. Продолжительность жизни отдельных членов семейств оказалась совершенно различной. Было принято характеризовать эту продолжительность жизни периодом полураспада элементов. Были составлены ряды распада радиоактивных семейств — урана, тория и актиния, хорошо известные из учебников.

Следовательно, установление явления радиоактивности помогло многим ученым получить важные результаты исследований, открывшие новые горизонты в развитии химии.

РАДИОАКТИВНОСТЬ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

В последнем издании «Основ химии» (1906) Д. И. Менделеев довольно подробно описал явление радиоактивности и свойства некоторых радиоактивных элементов. Вместе с тем он осторожно высказал сомнение в справедливости теории радиоактивного распада[1]. Это вполне понятно. Д. И. Менделеев, как и все химики — его современники, придерживался традиционного представления об атомах как химических индивидах, неделимых химическими и физическими силами. Кроме того, его также беспокоил вопрос, каким образом можно разместить в периодической системе многочисленные радиоактивные элементы — продукты распада урана, тория и актиния. С другой стороны, исследования в области радиоактивности не могли не привлекать внимания ученого своей перспективностью. Открытие эманации радия, тория и актиния почти невольно вызывало гипотезы о существовании и других эманаций и их роли в химических превращениях. Обнаружение среди продуктов распада гелия отразилось на возрождении старых гипотез о существовании, в частности в солнечной атмосфере, сверхлегких элементов (короний, небулий и др.), а также о существовании легких элементов между водородом и гелием и т. д. Новые открытия вызвали появление сочинений, излагающих различные гипотезы такого рода. Д. И. Менделеев выступил с брошюрой «Попытка химического понимания мирового эфира» (1902).

Между тем по мере накопления числа продуктов радиоактивного распада проблема их размещения в периодической системе приобретала все большую актуальность. В 1908 г. В. Рамзай разместил в нулевой группе периодической системы эманации радия, тория и актиния, приняв их за самостоятельные элементы и приписав им атомные массы 172, 216 и 260.

[1] См.: Менделеев Д. И. Основы химии, изд. 8-е Спб., 1906, с. 734.

Более основательно подошли к вопросу о размещении радиоактивных элементов в периодической системе Д. Стремхольм и Т. Сведберг (1884—1971) в 1909 г. На основании изучения их химических свойств они пришли к выводу, что свойства многих таких элементов тождественны. Они предложили такие элементы, неотделимые химическим путем друг от друга, поместить в одну клетку периодической системы. Так, они установили, что ThX химически неотделим от радия. Химически неразделимыми оказались также радиоторий, радиоактиний и уран-X, ионий и торий.

Окончательно задача размещения радиоактивных элементов в периодической системе была решена Ф. Содди в 1913 г. Приняв точку зрения Д. Стремхольма и Т. Сведберга, он разместил 37 элементов в десяти клетках периодической системы (от таллия до урана). Химически неразделимые элементы, занимающие одно и то же место в периодической системе, Ф. Содди предложил назвать изотопами (ἴσος — одинаковый и τόπος — место, *греч.*), несмотря на то, что их атомные массы различны. Трудности, возникшие при определении места короткоживущих элементов, крайне неудобных для химического исследования, были преодолены путем применения так называемого «правила сдвига».

Согласно этому правилу, сформулированному К. Фаянсом (1887—1976) в 1913 г., при радиоактивных α-превращениях образующийся дочерний элемент перемещается в периодической системе на две клетки влево. При β-распаде новый образующийся элемент перемещается на одну клетку вправо относительно материнского элемента. Применяя это правило, оказалось возможным точно установить места короткоживущих элементов в периодической системе.

Все радиоактивные элементы (продукты распада) в семействах урана, тория и актиния оказались изотопами давно известных элементов. В некоторых случаях атомные массы (атомные веса) элементов, размещенных в различных клетках периодической системы, были одинаковыми. Для обозначения таких элементов введено понятие изобары (ἴσος — одинаковый, βάρος — вес, *греч.*). Группы изотопов каждого элемента К. Фаянс назвал «плеяды».

Особое внимание исследователей привлекла плеяда свинца. Свинец является конечным продуктом распада всех трех радиоактивных семейств. Теоретически на основе правила сдвига следует, что свинец как конечный продукт распада ряда урана (RaG) должен иметь атомную массу 206, ториевый свинец (ThD) — 208. По инициативе К. Фаянса в 1916 г. были предприняты определения атомных масс свинца из различных природ-

ных источников (радиевых и ториевых руд). Эти определения дали значение атомной массы 206,4 для уранового и 207,9 для ториевого свинца. Впоследствии, в 30—40-х гг. с помощью масс-спектрографа были установлены атомные массы стабильных изотопов свинца, оказавшиеся равными 204, 206, 207 и 208.

Масс-спектрограф был впервые сконструирован в 1919 г. учеником Дж. Дж. Томсона — Уильямом Астоном (1877—1945). С помощью этого важнейшего прибора было установлено существование нескольких десятков изотопов нерадиоактивных элементов (стабильных изотопов). В дальнейшем А. Дэмпстер (1886—1950), используя более совершенный масс-спектрограф, также изучал изотопный состав элементов. Всего было открыто, помимо радиоактивных, 267 стабильных изотопов, атомные массы которых выражаются целыми числами. Таким образом, старинная гипотеза Праута была наконец подтверждена.

Открытие изотопии обогатило и вместе с тем усложнило понятие «химический элемент». В XIX в. основным признаком дальтоновского атома служил лишь атомный вес (масса). После открытия изотопии стало очевидным, что атомная масса в некоторых случаях может изменяться в зависимости от изотопного состава элементов; в то же время химические свойства элементов остаются неизменными. Поэтому формально после открытия изотопов периодическая система не претерпела изменений.

СТРОЕНИЕ АТОМА

Открытие радиоактивности с несомненностью обнаружило, что атомы обладают сложным внутренним строением. Стало очевидным также, что отрицательно заряженные электроны должны быть признаны составными частями атомов. А так как атомы электрически нейтральны, то было естественно допустить, что часть массы атома заряжена положительно.

В 1903 г. Уильям Томсон (Кельвин) (1824—1907) высказал идею, что атомы представляют собой положительно заряженные массы, внутри которых равномерно распределены электроны. Через несколько лет оказалось, однако, что эта идея не соответствует фактам, установленным исследователями. В частности, ей противоречили данные, полученные при изучении прохождения α-частиц через газы и тонкие пленки металлов. Еще в 1897 г. английский физик Ч. Вильсон (1869—1959) установил, что ионы могут служить центрами конденсации водяных паров во влажном воздухе. На основе этого открытия в 1911—1912 гг. Ч. Вильсон сконструировал прибор, известный под названием «камеры Вильсона». В стеклянной камере, наполненной обеспыленным влажным воздухом, оказалось возможным наблюдать пути движения α-частиц, испускаемых радием (ионов гелия). Каждая α-частица, двигаясь по прямой линии от источника, ионизирует на своем пути атомы газов воздуха. Если воздух в камере охладить внезапным расширением, то на пути α-частицы образуется туман. Поэтому этот путь становится видимым и может быть сфотографирован.

При исследовании путей α-частиц с помощью прибора оказалось, что большинство частиц двигается по прямым (или почти прямым линиям). Однако отдельные частицы в определенных точках пути внезапно изменяют свое направление и далее двигаются под некоторым углом относительно первоначального направления. Подобные же явления были обнаружены Э. Резерфордом и его сотрудниками Г. Гайгером и Э. Марсденом методом сцинтилляций (1906—1909) при прохождении α-частиц через тонкую золотую фольгу. Основываясь на результатах этих исследований, Э. Резерфорд пришел к заключению, что атомы состоят из массивного ядра, положительно заряженного, вокруг которого по круговым орбитам движутся электроны. Ядро атома сравнительно с слоем электронов весьма мало. Впрочем, эта идея планетарного строения атома была в это время неновой. Еще в 1904 г. японский физик Х. Нагаока математически рассчитал, что планетарная модель атома вполне реальна.

Развивая свои взгляды о строении атома, Э. Резерфорд пришел к заключению, что число планетарных электронов атома должно быть приблизительно равно половине атомной массы элементов.

Дальнейшее изучение структуры атома связано с открытием атомного номера элементов. В 1913 г. Г. Мозли[1] установил, что если катодные лучи падают на какое-либо вещество (антикатод), то это вещество испускает рентгеновые лучи определенной длины волны, характерной для данного вещества. Спектры таких рентгеновых лучей очень просты и состоят из нескольких групп линий. Если в качестве антикатода использовать различные элементарные вещества (в порядке возрастания их атомных масс), то при переходе от одного элемента к соседнему по атомной массе наблюдается сдвиг основных линий спектра (той же серии) в соответствии с равенством:

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}}=a(Z-b),$$

где λ — длина волны характеристической линии спектра, a и b — константы, а Z представляет собой целое число, определенное для каждого элемента. Это число было названо Г. Мозели атомным числом или порядковым номером элемента. Атомным числом определяется заряд атомного ядра.

Введение атомного номера обогатило периодическую систему, придав ей значение универсального закона природы. Перио-

[1] *Генри Мозли* (1887—1915) по окончании Оксфордского университета в 1910 г. работал в лаборатории Э. Резерфорда в Манчестере. В начале первой мировой войны был мобилизован в английскую армию и погиб в Галлиполи.

дический закон получил новую формулировку: «Свойства элементов являются периодической функцией их атомного номера».

Открытие атомного номера объяснило известные аномалии в величинах атомных масс пар элементов: аргон—калий, теллур—иод, никель—кобальт. Вместе с тем введение атомного номера открыло возможность точного установления числа не открытых еще элементов.

ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ АТОМА Н. БОРА

Открытие атомного номера привело к установлению заряда ядра атома и соответственно к установлению числа планетарных электронов у каждого вида атомов. Но порядок расположения электронов, уровни их вращения по орбитам оставались неизвестными. Между тем становилось все более очевидным, что электронной структурой атомов определяются их химические и физические свойства, в частности валентность.

Основная заслуга в выяснении строения электронных оболочек атомов принадлежит датскому физику Н. Бору[1]. Приняв за основу атомную модель Резерфорда, Н. Бор поставил перед собой задачу прежде всего объяснить чрезвычайную устойчивость атомов, стоявшую в противоречии с общепринятыми представлениями. Действительно, согласно законам электродинамики, вращающийся вокруг атомного ядра электрон должен непрерывно терять энергию, замедлять свое движение и, в конце концов, упасть на ядро. Кроме того, Н. Бор задался целью объяснить спектры атомов различных элементов, очевидно связанных со строением электронных оболочек.

Н. Бор подошел к решению поставленных задач новаторски и пришел к ряду фундаментальных выводов, ставших основой для дальнейшего развития физики атома. Он исходил из положения, что каждый электрон вращается вокруг ядра атома по определенной замкнутой орбите, не испуская при этом непрерывно энергии. Однако энергия (например, лучистая) может поглощаться электроном, и вследствие этого он переходит на более высокий энергетический уровень, поднимаясь на более высокую орбиту.



Нильс Бор (1885—1962)

[1] *Нильс Бор* (1885—1962) окончил Копенгагенский университет и некоторое время работал в области теоретической физики и над методами определения поверхностного натяжения. В 1911 г. он стажировался в лаборатории Дж. Дж. Томсона в Кембридже, где познакомился с Резерфордом и с 1914 г. стал его сотрудником в Манчестере. С 1916 г. — профессор теоретической физики в Копенгагене, где основал Институт теоретической физики. Во время второй мировой войны, в 1943 г., он был тайно эвакуирован из Копенгагена в США, где пробыл до конца войны, приняв участие в исследованиях, связанных с конструированием атомной бомбы.

Поглощение (и испускание) энергии электроном происходит не непрерывно, а скачком. При объяснении этого положения Н. Бор привлек теорию квант, сформулированную в элементарной форме в 1900 г. М. Планком (1858—1947). Согласно М. Планку, квант энергии излучения определяется равенством:

$$E = h\nu,$$

где h — постоянная Планка, равная $6{,}625 \cdot 10^{-27}$ эрг·с, а ν — частота колебания излучения.

Итак, Н. Бор установил, что при переходе атома из одного стационарного состояния в другое электрон испускает или поглощает квант энергии с определенной частотой колебаний:

$$E_2 - E_1 = h\nu$$

Он объяснил известные закономерности, установленные И. Бальмером и И. Ридбергом, и вычислил константу Ридберга из основных постоянных — заряда и массы электрона и постоянной Планка. При варьировании этих постоянных можно получить выражение для серий Бальмера, Ридберга и др.

Главные положения теории Бора сводятся к следующему: электроны вокруг атомного ядра вращаются не по любым, а лишь по «дозволенным» орбитам. Такие орбиты определяются главными квантовыми числами (1, 2, 3 и т. д.), в свою очередь определяющими число оболочек электронов. Максимальное число электронов на каждой из оболочек (т. е. на разных уровнях) определяется удвоенным квадратом главных квантовых чисел, т. е. $2 \cdot 1^2$, $2 \cdot 2^2$, $2 \cdot 3^2$ и т. д. Таким образом, число электронов в каждой из оболочек, начиная от ближайшей к ядру, оказалось равным числам элементов в периодах периодической системы, а именно: 2, 8, 8, 18, 32. При этом максимальное число электронов на наружной оболочке равно 8. Такой электронной оболочкой, как известно, обладают атомы инертных элементов. У атомов других элементов наружная оболочка не завершена, и число электронов внешнего слоя колеблется от 1 до 7.

В заключение следует остановиться на эволюции представлений о строении атомных ядер. Э. Резерфорд, подобно У. Кельвину, принимал, что ядро атома включает определенное число электронов, как бы цементирующих массу положительно заряженных протонов, из которых, по его мнению, составлено ядро. Он считал, что общее число электронов в атоме должно быть равно числу протонов, составляющих ядро.



Ирен и Фредерик Жолио-Кюри

Однако оказалось, что эта точка зрения неверна. Протон-но-электронная модель атомного ядра появилась в 1920 г. А уже через несколько лет при исследовании Э. Резерфордом явления расщепления ядер легких элементов бомбардировкой α-частицами было установлено существование частиц (продуктов расщепления) с большим пробегом. Особенно загадочными казались опыты немецких физиков В. Бете и Г. Беккера, бомбардировавших α-частицами бериллий (1930). Было установлено, что при этом возникает бериллиевое излучение с необычно длинным пробегом частиц. Оба исследователя полагали вначале, что они имеют дело с γ-лучами.

Опыты В. Бете и Г. Беккера были в 1931 г. повторены Ирен и Фредериком Жолио-Кюри. Эти исследователи показали, что бериллиевое излучение способно выбивать протоны из веществ, содержащих водород (парафин и др.). Но супруги Жолио-Кюри не смогли объяснить результатов своих опытов.

Задача была решена Дж. Чэдвиком (1891) в Кембридже, показавшим, что бериллиевое излучение состоит из частиц с массой, равной массе протона, но лишенной электрического заряда, названных нейтронами. В 1932—1933 гг. существование нейтронов было доказано Ирен[1] и Фредериком[2] Жолио-Кюри.

Открытие нейтрона привлекло к себе пристальное внимание физиков. Возник вопрос: какую роль играют нейтроны в структуре атомного ядра? В мае 1932 г. советский физик Д. Д. Иваненко (1904) выступил с идеей, что нейтроны наряду с протонами входят в структуру атомного ядра. Через две недели эта же идея была высказана В. Гейзенбергом (1901) и вскоре получила всеобщее признание.

В начале 1934 г. супруги Ирен и Фредерик Жолио-Кюри установили, что при бомбардировке α-частицами легких элементов возникают позитроны, т. е. положительно заряженные электроны. Они допустили, что в случае бомбардировки алюминия должна протекать следующая ядерная реакция:

$$^{27}_{13}\mathrm{Al} + ^{4}_{2}\mathrm{He} = ^{30}_{15}\mathrm{P} + ^{1}_{0}n$$

Получающийся изотоп $^{30}_{15}\mathrm{P}$ оказался радиоактивным, распадающимся с излучением положительных электронов:

$$^{30}_{15}\mathrm{P} \rightarrow ^{30}_{14}\mathrm{Si} + \overset{+}{e}$$

Открытие искусственной радиоактивности получило большое научное и практическое значение.

---

[1] *Ирэн Жолио-Кюри* (1897—1956) — дочь М. Кюри. По окончании Парижского университета работала в лаборатории своей матери. В 1926 г. вышла замуж за Фр. Жолио. Ей принадлежат многочисленные исследования по радиации, искусственной радиоактивности и другим проблемам радиофизики.

[2] *Фредерик Жолио-Кюри* (1900—1958) французский физик, широко известный крупнейшими открытиями в области радиофизики и строения вещества. Выдающийся общественный деятель. Член Французской коммунистической партии.

ГЛАВА XXIV.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ В XX СТОЛЕТИИ

ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ РАЗВИТИЯ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ В XX в.

Прочной основой развития неорганической химии в XX в. по-прежнему служит периодический закон Д. И. Менделеева, получивший в начале столетия свое логическое завершение в результате открытия изотопии, введения атомного номера и установления электронной структуры атомов.

Фактический материал неорганической химии за последние десятилетия чрезвычайно расширился. Число известных химических элементов достигло 107[1], а число известных неорганических соединений составляет в настоящее время несколько сотен тысяч. В последние десятилетия были открыты многочисленные соединения новых классов и типов, о существовании которых ученые в XIX в. не подозревали.

Методы получения и исследования неорганических соединений, применявшиеся в прошлом столетии, были значительно усовершенствованы. Наряду с этим разработаны различные новые методы с применением высоких и низких давлений и температур, электрических полей, радиации и т. д. Особое значение получили каталитические реакции и исследования особо чистых веществ.

---

[1] К началу XIX в. было известно около 30 элементов. В 1814 г. Я. Берцелиус перечисляет уже 46 элементов. В первой таблице периодической системы Д. И. Менделеева фигурирует 62 элемента. К началу XX в. число известных элементов достигло 84.

Степень загрязнения для многих «химически чистых» веществ удалось снизить до 10^{-5} (т. е. одна молекула загрязняющего вещества на 100 000 молекул основного вещества), в некоторых случаях до 10^{-9}. Такая высокая степень очистки, достигаемая применением новейших методов разделения (ионный обмен, зонная плавка и др.), обнаружила в некоторых случаях новые свойства и новые пути применения многих веществ.

Характерной чертой развития неорганической химии в текущем столетии следует признать постоянно возрастающую связь основных направлений исследований с потребностями промышленного производства. В результате этого были значительно усовершенствованы производства минеральных кислот, щелочей, минеральных удобрений, сплавов металлов и других материалов. В XX столетии возникли многие новые производства минеральных веществ, в частности полимеров, полупроводников, синтетических материалов и т. д.

КООРДИНАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ А. ВЕРНЕРА

Если в органической химии учение о валентности, возникшее еще в 1852 г., получило применение в теории химического строения, то в неорганической химии дело обстояло несколько иначе. Строение простейших неорганических соединений, конечно, легко объяснялось постоянной валентностью составляющих их атомов. Однако среди неорганических соединений были известны и такие, установление строения которых встречало серьезные затруднения. К числу их относили молекулярные соединения, в частности гидраты, аммиакаты, двойные соли, цианиды и т. д.

Соединения такого рода, названные в 1889 г. комплексными, издавна привлекали к себе внимание исследователей. Еще в начале XIX в. были открыты ферроцианиды и феррицианиды. В 1822 г. Л. Гмелин получил лютеокобальтовый оксалат $[Co(NH_3)_6]_2 \cdot (C_2O_4)_3$. Позднее Е. Фреми (1814—1894) выделил пурпуреокобальтовый хлорид $[Co(NH_3)_5]Cl_2$ [1], причем было установлено, что в этом соединении не весь хлор может быть осажден нитратом серебра. В XIX в. были известны также многие комплексные соединения платины и других металлов.

Для объяснения строения таких соединений ученые предлагали различные теории (например, Т. Грэм, А. Клаус, А. В. Гофман и др.). В 1869 г. Хр. В. Бломстранд (1826—1897) предложил теорию цепного строения.

Основная заслуга в решении проблемы строения молекулярных соединений принадлежит швейцарскому химику А. Вернеру [2]. В 1893 г. он предложил теорию, обобщающую результаты исследований его предшественников и получившую название координационной теории. В течение дальнейших 25 лет он развил важнейшие положения и выводы из этой теории, подтвердив их результатами специально поставленных экспериментальных исследований. Теория Вернера получила широкое признание и стала одним из важных факторов развития неорганической химии. Главное положение ее состоит в признании факта, что молекулы, в которых с точки зрения классической теории валентности «соединительная способность» атомов исчерпаны, все же могут принимать участие в дальнейшем построении более сложных молекул. Такая возможность связана с тем, что при образовании сложных соединений наряду со связями сродства, называемыми «главными валентностями», принимают участие еще и другие связи, называемые «побочными валентностями».

А. Вернер ввел понятие о комплексном ионе — сложной комбинации атомов и молекул, состоящей из центрального атома или иона, непосредственно связанного с несколькими нейтральными молекулами или отрицательными ионами. Эти молекулы и ионы носят название лигандов (донорных групп), координированных центральным атомом (акцептором), и образуют внутреннюю координационную сферу [1]. Максимальное число лигандов, которое способен удерживать центральный ион, называется, по Вернеру, координационным числом.

В своей обобщающей работе «Новые воззрения в области неорганической химии» (1905) А. Вернер систематически изложил свою теорию и экспериментальный материал, подтверждающий ее положения и выводы. Он показал, в частности, что платина (IV), кобальт (III), иридий (III) и хром (III) обладают координационным числом 6, а платина (II), палладий (II), медь (II) проявляют четыре побочных валентности (т. е. координационное число равно 4). Известны комплексообразователи с координационными числами 2, 3, 7 и 8.

Главные валентности комплексообразователя насыщаются только отрицательными ионами. В то же время побочные валентности могут насыщаться как отрицательными ионами, так и нейтральными молекулами. Этим и объясняется, что в соединениях, содержащих хлор, только ионы хлора могут осаждаться нитратом серебра, атомы же хлора, непосредственно связанные с комплексообразователем, не реагируют с нитратом серебра. А. Вернер, пользуясь определениями электропроводности, установил число ионов в соединениях и тем самым состав внутренней координационной сферы.

---

[1] Эти соли различались по окраске (luteus — желтый, *лат.*).

[2] *Альфред Вернер* (1866—1919) по окончании Политехнической школы в Цюрихе (1839) работал в лабораториях Г. Лунге (1839—1923), А. Ганча (1857—1935) и Ф. Н. Тредвела (1857—1918). В 1890 г. защитил докторскую диссертацию, посвященную стереохимии соединений азота. С 1893 г. и до конца жизни был профессором Цюрихского университета. Нобелевский лауреат по химии в 1913 г.

[1] При изображении формул комплексных соединений комплекс, составляющий внутреннюю координационную сферу, изображается в квадратных скобках.

Не менее существенной частью координационной теории Вернера следует признать и положения этой теории, касающиеся стереохимии комплексных соединений. Основное положение состоит в том, что молекулы и ионы, связанные с центральным ионом побочными валентностями, располагаются вокруг него в пространстве как в кристаллическом состоянии, так и в растворах.

Используя стереохимические представления Я. Вант-Гоффа и Ле-Беля, А. Вернер нашел, что побочные валентности комплексных соединений с координационным числом 6 направлены к вершинам правильного октаэдра, в центре которого расположен центральный ион. Соединения же с координационным числом 4 построены, по Вернеру, соответственно либо на основе тетраэдрической модели, либо в виде плоского прямоугольника. В связи с этими общими положениями А. Вернер рассмотрел возможные случаи изомерии соответствующих комплексов. Так, он показал, в частности, на примере комплекса состава $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (координационное число равно 4), что в случае, если лиганды располагаются в одной плоскости, то должна существовать *цис*- и *транс*-изомерия[1]. Путем специально поставленных опытов А. Вернеру удалось получить такие изомеры и разделить их. Тем самым была доказана плоская структура такого рода соединений, так как очевидно, что при тетраэдрическом строении никакой *цис*- и *транс*-изомерии существовать не может. В настоящее время известны и комплексы с координационным числом 4 тетраэдрического строения.

Цис- и *транс*-изомеры были предсказаны, а затем и получены А. Вернером и для соединений с координационным числом 6. Так, соединение состава $Co[(NH_4)_2Cl_4]$ геометрически может быть представлено в виде двух изомеров. Оно характеризуется октаэдрической структурой. Комплексное строение, как показал А. Вернер, имеют и некоторые хорошо известные простые соединения, например хлорид аммония:

```
[ H     H ]
[   \ /   ]
[    N    ] Cl
[   / \   ]
[ H     H ]
```

Исследования А. Вернера по стереохимии дали возможность объяснить существование известных изомеров и послужили основой для предсказаний различных изомеров комплексных соединений. В первые десятилетия текущего столетия было синтезировано и изучено большое число предвидимых теорией Вернера изомеров.

[1] От латинских слов cis — по эту (одну) сторону, trans — по ту (другую) сторону.

Теория Вернера наглядно объяснила строение множества комплексных соединений и легла в основу их классификации. Однако исходное положение этой теории о двух типах валентности некоторое время не могло быть теоретически обосновано и рассматривалось как слабая сторона этого учения.

Несмотря на то что понятие о валентности было введено в химию еще в середине XIX в., природа этих сил, или, лучше сказать, химической связи, долгое время оставалась необъясненной. Правда, с давних пор существовали гипотезы и теории об электрической природе сил, образующих химические связи (электрохимическая теория Дэви—Берцелиуса). Но только лишь после установления электронной структуры атомов возникли реальные предпосылки для разработки теории химической связи.

Среди первых попыток объяснить природу химической связи с позиций электронных представлений следует упомянуть идею, высказанную в 1899 г. Р. Аббегом (1869—1910) и Г. Бодлендером (1856—1904) о сродстве атомов к электрону. На основе этой теории Р. Аббег в дальнейшем (1904) развил представление о полярной валентности или электровалентности. Такой валентностью обладают ионы, причем величина заряда иона и определяет его валентность. Максимальная положительная или отрицательная валентность ионов (элементов) зависит от положения элемента в периодической системе. Р. Аббег называл нормальной валентностью максимальные положительные или отрицательные значения валентности <4 (более сильные). Контрвалентностью он называл положительные и отрицательные валентности >4. Для каждого элемента сумма нормальных и контрвалентностей (противоположных по знаку) равна 8[1].

В начале текущего столетия многие ученые (У. Кельвин, В. Рамзай, А. Штарк и др.) выступали с попытками объяснения механизма химической связи. Наибольшее значение для дальнейшей разработки этой проблемы получили две работы, относящиеся к 1916 г. Одна из них принадлежит В. Косселю (1888—1956) — профессору физики в Мюнхене, вторая — профессору Калифорнийского университета Г. Льюису (1876—1946).

В. Коссель исходил из факта, что большинство неорганических соединений полярно. Основываясь на теории строения Бора, он объяснил электровалентность свойствами внешней электронной оболочки атома. Рассматривая, например, соединение атома щелочного металла с атомом галогена, он высказал идею, что электрон внешней оболочки металла переходит к галогену и соединение происходит между двумя образующимися противоположно заряженными системами.

[1] Д. И. Менделеев в книге «Основы химии» приводит для каждой группы периодической системы формулы высших оксидов элементов и высших водородистых соединений, что аналогично построениям Р. Аббега.

В статье Г. Льюиса (1916) прежде всего высказывается мысль о возможности существования двух типов соединений с полярной и неполярной связями. При объяснении связей он пользуется кубическими моделями атомов, полагая в то же время, что химическая связь обусловлена структурой внешней электронной оболочки атома, число электронов на которой изменяется от 1 до 8. Образование соединений в этом случае он представил схемой.

Через несколько лет в монографии «Валентность и строение атомов и молекул» (1923) Г. Льюис развил свои первоначальные представления. Он высказал важное положение, что химическая связь представляет собой пару электронов, удерживаемую совместно двумя атомами в молекулах соединений. Обозначив число валентных электронов (обращающихся на внешней оболочке атома) точками около соответствующего символа элементарного атома:

```
  ·            ··
 Na    :C:    :Cl·,
               ··
```

Г. Льюис изображает структуры простых соединений:

```
                                H        H
       ··     ·· ··             ··       ··
H:H  H:Cl:   :F:F:    H:N:    H:C:H   H:C:::C:H
       ··     ·· ··     ··       ··
                        H        H
```

Основываясь на теории электронной структуры атомов, он допустил, что химическая связь возникает не только путем передачи одного или более электронов от одного атома к другому (электровалентность или ионная связь), но и при спаривании валентных электронов (образование соединения, в котором два атома в молекуле обладают общей парой электронов). Такого рода химическая связь по предложению И. Лэнгмюра (1881—1957) получила название ковалентной связи.

Со времени возникновения теории Льюиса—Лэнгмюра было немало сделано для дальнейшей разработки теории химической связи с применением квантовомеханических представлений. Вместе с тем теория Льюиса получила широкие приложения при объяснении образования различных соединений особенно благодаря исследованиям И. Лэнгмюра. В 1923 г. Н. В. Сиджвик (1873—1952), профессор Оксфордского университета в Англии, на основе положений теории Льюиса—Лэнгмюра объяснил природу химических связей в комплексных соединениях.

В настоящее время различают пять типов химической связи: ионную, ковалентную, металлическую, водородную и связь, обусловленную ван-дер-ваальсовыми силами.

ИССЛЕДОВАНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ КЛАССОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В первой половине текущего столетия были сделаны многочисленные крупные открытия в области неорганической химии, в частности в связи с потребностями производства многих жизненно необходимых веществ. Достаточно упомянуть о промышленном осуществлении синтеза аммиака и окислении аммиака в азотную кислоту, разработке новых путей промышленного получения минеральных кислот, солей и удобрений, неорганических высокополимерных материалов и других веществ, производство которых в настоящее время в гигантских масштабах характеризует эпоху научно-технической революции.

Многие гидриды, или водородистые соединения, известны с давних пор (H_2O, HCl и др.). В 1810 г. Г. Дэви открыл фосфористый водород PH_3. Мышьяковистый водород был получен в 1850 г. Т. Флейтманом. В 1857 г. Ф. Велер открыл силан. Гидрид лития был обнаружен французским химиком Л. Ж. Тростом (1825—1911), а в дальнейшем был выделен и исследован А. Муассаном. В 1891 г. К. Винклер получил гидриды щелочноземельных металлов и т. д.

Долгое время не удавалось получить гидриды бора и кремния (кроме силана) в связи с их неустойчивостью и воспламеняемостью на воздухе. В 1917 г. Альфред Шток[1] в Берлине разработал специальную вакуумную аппаратуру и применил низкие температуры, что дало возможность выделить и изучить неустойчивые, самовоспламеняющиеся гидриды бора и кремния. А. Шток получил гидриды кремния: SiH_4, Si_2H_6, Si_3H_8, Si_4H_{10} и другие высшие гидриды. Они оказались реакционноспособными, однако их сходство с парафиновыми углеводородами весьма относительно.

В середине текущего столетия Г. Шлезинжером (1882—1960) в Чикаго был открыт пер-



Альфред Шток (1876—1946)

[1] *Альфред Шток* (1876—1946) ученик А. Муассана в Париже. С 1900 г. был профессором в Берлине, с 1909 г. — профессором Высшей технической школы в Бреслау, а с 1916 г. — в Берлине. С 1926 г. работал в приватной лаборатории. Его выдающиеся исследования были посвящены гидридам бора, кремния и фосфора и различным соединениям гидридов.

15 Заказ № 4541

вый двойной гидрид — алюмогидрид лития $LiAlH_4$. В дальнейшем было получено довольно много сложных гидридов, особенно боргидридов щелочных металлов. Простейший представитель гидридов бора — диборан B_2H_6 был получен впервые А. Штоком в 1912 г. (мономер — боран BH_3 неизвестен) методом термического разложения высших гидридов бора. Долгое время это соединение оставалось неизученным из-за его трудной доступности. Лишь в 50—60-х гг. были разработаны более эффективные методы получения высших бороводородов (октоборан B_8H_{18}, нонаборан B_9H_{15}, декаборан $B_{10}H_{16}$ и др.).

В то же время были выделены алкильные и другие производные борана и высших бороводородов. Крупные заслуги в изучении строения бороводородов принадлежат Уильяму Нанн Липскому (1919), получившему за эти исследования Нобелевскую премию в 1976 г.

Большой интерес к гидридам объясняется прежде всего их важным практическим значением, в частности для изготовления реактивных топлив. Естественно, что ракетное топливо должно обладать прежде всего высокой удельной теплотворной способностью (отношением теплоты сгорания к массе топлива), а с другой стороны, определенной для каждого случая скоростью сгорания. Удельная теплота сгорания бензина лишь немного превышает 4187 кДж/кг, теплота сгорания LiH составляет 4702 кДж/кг, борана 7275 кДж/кг. Соответственно теплота сгорания BeH_2 7575 кДж/кг и т. д.

Некоторые гидриды, в частности BeH_2, $LiBeH_4$, $Be(BH_4)_2$ и др., при действии воды способны выделять большие количества водорода. Их используют в качестве промежуточных продуктов при получении элементарных веществ высокой чистоты, а также в органическом синтезе благодаря своей высокой восстановительной способности и для получения на поверхности металлов защитных антикоррозионных покрытий.

НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ В ТЕКУЩЕМ СТОЛЕТИИ

Быстрый прогресс в развитии химии элементов и классов соединений наблюдался в текущем столетии во всех областях неорганической химии. Упомянем, в частности, об открытии соединений благородных газов. В 1933 г. Лайнус Полинг, исходя из термодинамических соображений, предсказал возможность существования соединений благородных газов, в частности гексафторидов — криптона и ксенона. Действительно, в 1960 г. М. Иост совместно с А. Л. Кейсом осуществил реакцию между криптоном и фтором, а также между ксеноном и фтором. В 1962 г. Н. Бартлет получил гексафторплатинат ксенона. Несколько позднее американские химики Х. Классен, Х. Селиг и Дж. Г. Мальм синтезировали тетрафторид ксенона нагреванием смеси ксенона

и фтора до 400 °C. Вскоре были получены и другие соединения тяжелых инертных газов с фтором, в частности XeF_2 и XeF_6, представляющие собой легко возгоняющиеся бесцветные кристаллы. Были синтезированы соединения ксенона и с другими элементами. Таким образом, благородные газы, считавшиеся всего лишь двадцать лет назад безусловно инертными, оказались вполне реакционноспособными.

В последние десятилетия было получено несколько ранее неизвестных соединений неожиданного состава: Al_2O, AlF и др. (существующие лишь при высоких температурах и переходящие при низких температурах в соединения обычного трехвалентного алюминия). Кроме этого, были открыты вещества состава NF_3 и NCl_3, а также соединение двухвалентного кремния SiO (метастабильное в обычных условиях). Представляют интерес синтезы галогенов ICl, ICl_2, ICl_7 и соединения кислорода с фтором OF_2, O_2F_2 и др. В 1940 г. Е. Виберг (ученик А. Штока) при действии аммиака на боран получил $B_3N_3H_6$. По строению это соединение аналогично бензолу, поэтому его часто называют неорганическим бензолом:

Все эти примеры получения и исследования новых соединений свидетельствуют о быстром развитии неорганической химии в XX столетии.

ГЛАВА XXV.
ВАЖНЕЙШИЕ НАПРАВЛЕНИЯ В РАЗВИТИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ В XX В.

НЕКОТОРЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

К концу XIX в. органический синтез стал главным направлением в развитии органической химии, что в значительной степени определило прогресс химических знаний в целом. Если столетие, начиная с середины XVIII в., называется химико-аналитическим периодом в развитии химии, то следующее столетие бесспорно следует назвать периодом химико-синтетических исследований.

Уже первые успехи органического синтеза в конце **XIX в.** привлекли к этой области исследований большое число химиков в разных странах Европы и США. Одним из следствий такой концентрации сил исследователей явилось быстрое расширение фактического материала органической химии, характеризуемое, например, возрастанием числа известных органических соединений. П. Вальден в своей известной монографии по истории органической химии приводит на основе информационных справочников данные о росте числа изученных органических соединений за 50 лет, начиная с 1880 г. В настоящее время число известных органических соединений превышает 3 000 000, и оно продолжает быстро расти.

Мощным стимулом в развитии исследований по органическому синтезу стали потребности производства разнообразных искусственных и синтетических материалов. Они служили вначале заменителями натуральных продуктов, но вскоре получили самостоятельное и даже основное значение в качестве исходных для изготовления разнообразных изделий промышленного и бытового назначения.

Развитие органической химии в текущем столетии характеризуется значительными достижениями в теоретической области, особенно в установлении природы химической связи, структуры молекул и механизма химических превращений. В основе разработки новых представлений, помимо теории строения и стереохимической теории, легли также и новейшие достижения физики атомов и волновой механики.

В развитии учения о природе химической связи в органических соединениях большое значение получила теория ковалентной, или гомеополярной, связи Льюиса—Лангмюра, базирующаяся на признании участия в формировании связи между двумя атомами двух электронов, общих для обоих атомов (октетная теория). Ковалентная связь наиболее распространена в органических молекулах. Но в большинстве случаев она не наблюдается в чистом виде, и обычно в какой-то степени реальная связь может носить и гетерополярный, ионный, характер. Способность различных атомов присоединять или отдавать электроны различна. Количественно она выражается электроотрицательностью. Л. Полинг (р. 1901), определивший электроотрицательность как способность атомов в молекулах притягивать к себе электроны, составил шкалу электроотрицательности для элементов [1]. Чем больше разность электроотрицательностей атомов, вступающих в соединение, тем прочнее, по Полингу, образуемая между ними связь (1931).

В случае координационной связи влияние электроотрицательности сказывается на относительном положении валентной пары

[1] Наиболее электроотрицательными, согласно Л. Полингу, являются фтор и кислород, а наименее электроотрицательным — цезий. Теория электроотрицательности, таким образом, близка к представлениям Берцелиуса.

электронов между атомами. В симметрично построенных молекулах (элементарных газов O_2, H_2 и др.) пара электронов занимает среднее положение между атомами, и дипольный момент таких молекул равен 0. Наоборот, в случае, например, молекулы HCl пара электронов (точнее, электронное облако этой пары) смещена по направлению к атому галогена, вследствие чего молекула обладает дипольным моментом. Это явление электронного смещения получило особое значение в развитии учения о реакционной способности. Однако концепция координационной связи Льюиса — Лангмюра может рассматриваться лишь в качестве чисто формальной. Открытия в области строения атомов стоят в известном противоречии с этой теорией. Согласно теории Бора, вращающиеся вокруг атомного ядра электроны не могут рассматриваться сосредоточенными между двумя атомами. Поэтому возникает проблема, как можно объяснить существование фиксированной пары электронов координационной связью. Эта проблема оказалась с конца 20-х гг. в центре внимания исследователей по теории химической связи. Она была решена в результате привлечения данных квантовой механики. Новый подход к трактовке природы химической связи и строения молекул органических соединений лег в основу квантовой химии, возникшей в конце 20-х гг. Первые исследования в области квантовой химии относятся к 1927 г., когда немецкий физик В. Гейтлер (р. 1905), ставший в 40-х гг. профессором Дублинского университета, совместно с Ф. Лондоном (1900—1954), работавшим в США, дали приближенный расчет химической связи между атомами в молекуле водорода. Они рассмотрели два атома водорода в процессе их сближения. Оказалось, что электроны, связанные протонами, вступают во взаимодействие и при достаточном сближении образуют электронное облако, общее для обоих атомов (возникает молекула). Энергия такой системы меньше суммы энергий отдельных атомов. Это и означает образование химической связи. Метод Гейтлера—Лондона в 1931 г. Дж. Слэтер и Л. Полинг распространили на многоатомные молекулы (так называемый метод валентных схем).

Дальнейшее развитие теории химической связи относится к разработке метода молекулярных орбиталей, который возник в конце 20-х гг. и получил отражение вначале в исследованиях Ф. Хунда (1896) — гейдельбергского физика и Дж. Э. Леннард-Джонса (1894) — английского химика. Ф. Хунд представлял химическую связь как сумму функций двух электронов, принадлежащих различным атомам, вступающим в соединение. Ф. Хунду принадлежит также известная классификация типов химических связей. Вначале он предполагал существование нескольких типов связей, обозначавшихся им греческими буквами с индексами. В 30-х гг. он пришел к выводу о существовании двух основных типов химических связей — простой, или σ-связи (обычно обозначаемой черточкой), и так называемой π-связи. σ-Связь

образуется двумя электронами, орбитали которых максимально перекрываются в направлении прямой, соединяющей оба атома, вступающих в соединение. π-Связь характерна для соединений с кратными связями и образуется двумя неспаренными электронами углеродных атомов, орбитали которых расположены перпендикулярно к плоскости молекулы (например, этилена).

Метод молекулярных орбиталей был разработан американцем Р. Малликеном (1896). В 1927 г. он некоторое время работал у Ф. Хунда в Геттингене. В дальнейшем, в Чикаго, в начале 30-х гг. он, пользуясь квантовомеханическим аппаратом, занимался исследованием химической связи. Орбитали он представлял как размытое электронное облако, окружающее атомные ядра. Орбитали направлены в пространстве и могут перекрывать друг друга, образуя химическую связь. Метод оказался применимым для описания строения любых молекул. Расчет энергии связей и свойств молекул базируется на законах квантовой механики. Исходными данными служат уравнение Э. Шредингера (1887—1960) и принцип В. Паули (1900—1958). Метод Малликена долгое время был, однако, приближенным, и только в 50-х гг. был создан строгий математический аппарат, что совместно с применением электронно-вычислительных машин позволило получить точные данные энергий связей. Этот метод был распространен Э. Хюккелем (1896) на органические молекулы (1931). Он предложил, в частности, плоскую модель молекулы бензола и указал, что связи углерод—углерод в этом случае неравноценны. В дальнейшем эти представления были перенесены на молекулы многоядерных ароматических соединений и на диеновые углеводороды с сопряженными связями.

Принцип резонанса структур, или мезомерии, выведен на основе квантовой механики. Название «резонанс» предложено Н. В. Сиджвиком по аналогии с явлением резонанса в теории колебаний. Широкое применение этого принципа принадлежит Л. Полингу (1930 и последующие годы). Известно, что структура многих молекул вполне однозначно выражается структурной формулой (например, метан). Однако существуют молекулы, для которых возможно предложить различные и равноправные структуры. Так, Л. Полинг приводит, например, структуры молекулы озона:

```
      O:                 :O:
   //                   /
:O        и        :O
   \                    \\
    :O:                  O:
```

Согласно Л. Полингу, в таких случаях молекулу можно рассматривать как непрерывно изменяющую свое строение от одного состояния к другому с высокой частотой или же как обладающую структурой, которая не может быть выражена обычной формулой. Отсюда следует, что молекула должна обладать свойст-

ами каждой из двух или нескольких возможных электронных структур.

Теория резонанса вызвала в свое время споры и подверглась критике. Она носит в общем качественный характер. Однако видные английские химики К. Ингольд[1] и Р. Робинзон[2] указали в 30—40-х гг., что явления отклонения в электронной структуре молекул от нормального положения (резонанс) вызывают изменения в реакционной способности молекул. К. Ингольд одновременно с Л. Полингом в 1930—1932 гг. развил представление о мезомерии (μέσος — средний и μερίς — часть, *греч.*), согласно которым реальная структура молекул рассматривается как некое среднее между двумя или несколькими мыслимыми структурами.

Реакционная способность. Огромный экспериментальный материал по органическому синтезу, накопленный в течение последнего столетия, позволил установить многочисленные особенности течения химических процессов в различных условиях, как в части энергетики, так и кинетики этих процессов. Большая часть такого рода особенностей протекания химических процессов нашла свое отражение в эмпирических правилах, используемых при практическом осуществлении синтезов. Только в последние десятилетия эти правила были объяснены на основе законов физики и физической химии и приобрели значение закономерностей. Учет таких закономерностей позволяет химикам-синтетикам сознательно управлять течением химических процессов и осуществлять направленные синтезы.

Еще в начале 30-х гг. текущего столетия английский химик А. Лепворт (1872—1941) классифицировал действующие реагенты, т. е. вещества, вызывающие реакцию (например, замещения), на анионоиды и катионоиды соответственно с их сходством с анионами или катионами. Р. Робинзон использовал такие представления в своих исследованиях и расширил их. Несколько позднее К. Ингольд ввел термины «нуклеофильный» для реагентов, которые дают электронную пару для вновь возникающего при их действии соединения, и «электрофильный», когда реагент не дает электронной пары для вновь возникающей связи. Соответственно такие реакции получили названия реакций нуклео-

[1] *Кристофер Ингольд* (1893—1970) — видный английский химик, профессор Лондонского университетского колледжа (с 1930 г.), основатель физической органической химии. Известен своими многочисленными исследованиями реакционной способности, в особенности ароматических соединений. Автор теории мезомерии. На русском языке издана его известная книга «Теоретические основы органической химии» (М., 1973).

[2] *Роберт Робинзон* (1886—1974), получив степень доктора в Манчестере в 1910 г., был в 1912—1915 гг. профессором органической химии в университете Сиднея в Австралии. По возвращении в Англию он работал в нескольких университетах и с 1929 г. стал профессором в Оксфорде. Он исследовал структуры ряда растительных красителей и алкалоидов, разработал и осуществил синтезы природных растительных веществ, в частности морфина и других алкалоидов. Занимался и некоторыми вопросами теории.

фильного и электрофильного замещения. Механизм **реакций** обоих типов был подробно экспериментально изучен Кр. Ингольдом и его сотрудниками в 30—40-х гг. и вполне подтвержден.

К этим двум типам реакций следует добавить еще реакции радикального замещения, которые характеризуются расщеплением ковалентной связи у исходного вещества и образованием либо двух новых продуктов замещения, либо одного продукта и свободного радикала. Установление механизма этих типов превращений позволило теоретически объяснить ранее установленные эмпирические правила, относящиеся к реакциям замещения, отщепления, а также и присоединения (в том числе и присоединения по кратным углерод—углеродным связям и т. д.).

Свободные радикалы. На основе представлений А. Лавуазье о радикалах возникла теория, отождествлявшая радикалы с «атомами органических соединений», играющих ту же роль, как простые атомы в неорганических веществах. Учение о радикалах вошло в качестве основного положения в электрохимическую теорию Я. Берцелиуса.

В середине XIX в. казалось, что теория радикалов имела прочную экспериментальную основу.

Несмотря на то что еще в 30-х гг. XIX в. были открыты реакции замещения (Ж. Дюма и др.), что в связи с этим в конце концов теория радикалов пала, химиков еще некоторое время привлекала идея существования свободных радикалов — атомов органических веществ. И лишь после возникновения атомно-молекулярного учения и успехов в изучении и характеристике физических свойств молекул (молекулярная масса) было наконец установлено, что свободные радикалы (в смысле электрохимической теории Берцелиуса) не существуют. Возникновение теории химического строения в 60-х гг. XIX в., основанной на признании четырехвалентности углерода, вполне подтверждало этот вывод. В 1896 г. В. Оствальд высказал мнение, что природа органических радикалов (в современном их понимании) такова, что получить их в свободном состоянии невозможно.

В 1900 г. появилось сообщение американского химика (Мичиганский университет) М. Гомберга (1866—1947) о получении им свободного радикала — трифенилметила. Естественно, что это сообщение было встречено химиками с явным недоверием и существование нового соединения было признано лишь позднее.

В конце XIX в. М. Гомберг синтезировал тетрафенилметан. Он предпринял синтез гексафенилэтана из трифенилметилхлорида действием на него серебра:

$$2(C_6H_5)_3CCl + 2Ag \rightarrow (C_6H_5)_3C{-}C(C_6H_5)_3 + 2AgCl$$

Можно было ожидать, что полученный таким путем гексафенилэтан будет устойчивым и вместе с тем химически инертным соединением. Исследование показало, что это кристаллическое

бесцветное вещество при растворении в органических растворителях неожиданно дало окрашенные растворы. Кроме того, было обнаружено, что в растворах новое вещество легко вступает в реакции с кислородом, галогенами и другими агентами. Все это привело М. Гомберга к идее, что гексафенилэтан в растворе диссоциирует предположительно на разноименно заряженные свободные радикалы трифенилметила. Проверочные опыты, а также определение молекулярной массы подтвердили существование в растворах свободных радикалов. М. Гомберг получил и другие подобные же свободные радикалы из гексаарилэтанов.

В течение первой половины текущего столетия было обнаружено большое число различных свободных радикалов как в растворах, так и в газовой фазе. Немецкий ученый Ф. Панет (1929) получил метил и этил разложением тетраметилсвинца и тетраэтилсвинца (в XIX в. было сделано немало попыток, оказавшихся безуспешными, получить в свободном виде эти радикалы). Правда, как было установлено, продолжительность жизни этих радикалов очень мала и составляет около 0,01 с. В процессе исследований свободных радикалов выяснили, что они относятся не только к соединениям трехвалентного углерода, но и к другим атомам с ненасыщенными связями, например одновалентного и четырехвалентного азота, одновалентного кислорода и т. д.

Большой интерес химиков к получению и изучению свойств свободных радикалов объясняется в особенности их ролью в переходных состояниях, т. е. в активном комплексе, определяющем направление и кинетику множества реакций.

Таутомерия и двойственная реакционная способность. С точки зрения теории химического строения реакционная способность и направление химических реакций определяются структурой молекул реагирующих веществ, наличием в структуре тех или иных группировок атомов. Однако уже вскоре после возникновения теории химического строения ее автор А. М. Бутлеров отметил, что некоторые соединения с равной вероятностью могут быть представлены двумя различными формулами (циановая кислота и мочевина). Позднее, в 1877 г. А. М. Бутлеров высказал мысль, что в таких случаях молекулы соединений постоянно изомеризуются и переходят из одного соединения в другое и обратно. Вследствие этого такие соединения могут обладать двойственной реакционной способностью.

В 1882 г. А. Байер заметил, что изатин реагирует в одних случаях соответственно структуре: $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle CO$ (лактамная форма), в других же случаях в соответствии со структурой: $C_6H_4\langle{}^{CO}_{N}\rangle\!\!=\!C(OH)$ (лактимная форма). Еще ранее, в 60-х гг. был известен случай двойственной структуры ацетоуксусного

эфира (енольная и кетонная формы), который стал объектом полемики о том, какую из формул следует признать правильной. В 1885 г., обсуждая такие случаи, немецкий химик К. Лаар (1853—1929) предложил назвать их таутомерией (ταυτός — тот же самый и μερίς — часть, *греч.*). Он высказал мнение, что существование таутомерных соединений связано с внутримолекулярным переносом водородного атома. В зависимости от его положения ацетоуксусный эфир может реагировать либо как оксисоединение, либо как кетон. По Лаару, таутомерные соединения не представляют собой смеси двух форм, а являются одной формой, в которой водород осцилирует из одного положения в другое и обратно.

Профессор Берлинского университета П. Якобсон (1859—1923) при анализе механизма явления таутомерии (1887) предложил для него название «десмотропия» (δεσμός — связь и τρέπειν — изменять, *греч.*). Это название употребляется и до настоящего времени наряду с названием таутомерия.

Точка зрения К. Лаара подверглась критике и была отвергнута в 1896 г., когда иенский профессор Л. Кнорр (1859—1921) доказал, что явление таутомерии обязано существованию двух изомерных форм, в которых водородный атом занимает различное положение в молекулах. Обе формы устойчивы в кристаллическом состоянии, в растворах же возможны взаимные превращения обеих форм. Эти выводы были подтверждены В. Г. Вислиценусом (1861—1922), которому удалось установить приблизительное количественное соотношение енольной и кетонной форм в формилфенилуксусном эфире.

Кэмбриджский профессор Т. Лаури (1874—1936), основываясь на представлениях А. М. Бутлерова о динамизме взаимных переходов таутомерных форм, предложил еще одно название для таутомерии — «динамическая изомерия». В дальнейшем динамической изомерией объясняли разнообразные явления взаимных превращений изомерных форм, относящиеся, в частности, к оптической изомерии, в том числе к явлению мутаротации — изменению вращения плоскости поляризации при взаимных переходах оптических изомеров.

Таутомерные превращения получили большое значение в практике органического синтеза. В некоторых случаях оказалось, что скорости реакций енольных и кетонных форм различны, но возможны реакции той или иной формы. Кроме того, скорость реакций одной из них часто зависит от растворителя и присутствия посторонних веществ, в особенности кислот и щелочей.

Двойственную реакционную способность таутомерных соединений широко изучали многие химики в течение текущего столетия. В СССР эта область исследований стала традиционной еще со времени А. М. Бутлерова и разрабатывается до настоящего времени как представителями бутлеровской школы, так и учеными других химических школ.

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Еще А. Лавуазье констатировал, что органические соединения, помимо углерода и водорода, могут содержать и другие элементы, в частности азот и фосфор. Действительно, с первых шагов развития органической химии ученые столкнулись с такими соединениями, а также и с сернистыми соединениями. Несколько позднее были открыты и металлорганические соединения, получившие особое значение в развитии органического синтеза.

Металлорганические соединения. В 1848 г. Э. Франкланд, предполагая выделить свободные радикалы (метил, этил и т. д.), нагревал в запаянных трубках соответствующие алкилиодиды в присутствии цинка. Он получил при этом вещества, ошибочно принятые им за свободные радикалы, на самом же деле представлявшие собой насыщенные углеводороды. Продолжая в следующем году свои опыты, он получил диметилцинк и диэтилцинк. Это открытие первых металлорганических соединений явилось отправным пунктом для возникновения теории валентности и в дальнейшем для крупных теоретических открытий.

В 60-х гг. XIX в. выяснилось, что цинкорганические соединения с успехом могут применяться в органическом синтезе. Так, в 1863—1864 гг. А. М. Бутлеров получил третичный бутиловый алкоголь при действии диметилцинка на хлористый ацетил. В дальнейшем многие видные русские химики, особенно А. М. Зайцев и С. Н. Реформатский, применяли подобные реакции для синтезов (1887, 1895). Успех русских химиков привлек внимание ученых других стран к возможности использования в органическом синтезе и других металлорганических соединений и прежде всего магнийорганических. В 1900 г. В. Гриньяр[1] получил широко известный реактив Гриньяра, представляющий собой эфирный раствор магнийорганических галогенидов. Он легко получается при действии алкилхлорида на магний в эфирной среде при комнатной температуре. Сам В. Гриньяр совместно с сотрудниками широко использовал свой метод в самых разнообразных синтезах. В течение всего текущего столетия реактивы Гриньяра с успехом применяли многие химики. Оказалось возможным легко получить различные спирты, как первичные (путем окисления магний-галогенид-алкильного комплекса), так вторичные (при взаимодействии реактива Гриньяра с альдегидами) и третичные (при взаимодействии реактива Гриньяра с кетонами). Реактивы Гриньяра применяются и для других целей

[1] *Огюст Виктор Гриньяр* (1871—1935) по образованию математик, работал с конца XIX в. у Ф. Барбье (1848—1922) в Лионе. Ф. Барбье в то время занимался изучением метода синтеза, применявшегося С. Н. Реформатским (с диметилцинком), он предложил добавлять в реакционную смесь галогениды металлов. С 1898 г. он по предложению О. Барбье начал исследование по применению в синтезах магнийорганических соединений. В дальнейшем он работал в различных университетах Франции.

в органическом синтезе и в анализе. С их помощью были решены задачи синтеза соединений, содержащих двойные связи, металлорганических соединений и т. д.

Среди других металлорганических соединений следует сказать об алюминийорганических. В начале 50-х гг. текущего столетия немецкий химик К. Циглер (1898—1973) обнаружил, что триалкилалюминий довольно легко присоединяет к себе олефины с образованием алюминийорганических соединений с длинными углеродными цепями. Эти соединения вступают в реакцию, подобно реактивам Гриньяра. Таким путем оказалось возможным получать спирты с длинными (до 20 атомов углерода) углеводородными цепями, которые приобрели большое значение для синтеза весьма ценных веществ, получаемых к тому же из дешевых исходных продуктов (например, природных горючих газов). Описанные реакции по существу представляют собой реакции полимеризации. В 1953 г. К. Циглер и итальянский химик Джулио Натта (1903) установили, что процесс такой полимеризации проходит несравненно быстрее при добавках галогенидов некоторых металлов (например, титана, ванадия и др.) к основному компоненту катализатора — триалкилалюминию. Этот смешанный катализатор, получивший название «катализатор Циглера—Натта», был с успехом применен при полимеризации этилена, пропилена и других олефинов. В частности, на нем полимеризация этилена осуществляется при сравнительно небольших давлениях (полиэтилен низкого давления), тогда как прежде для полимеризации требовалось давление свыше 10^8 Па (полиэтилен высокого давления). Кроме того, триалкилалюминий нашел себе и другие важные области применения.

К. Циглеру же принадлежит и простой способ производства триалкилалюминиевых катализаторов, используемых ныне в значительных количествах в различных производствах. Способ этот состоит в прямом взаимодействии олефина и водорода на активированном порошке алюминия (1955).

В последние десятилетия текущего столетия нашли себе применение ртутьорганические соединения (полученные Э. Франкландом) при синтезе различных органических соединений тяжелых металлов. Наиболее удобный метод получения ртутьорганических соединений был разработан еще в 20-х гг. А. Н. Несмеяновым. Метод этот состоит в диазотировании ароматических аминов с получением диазония $C_6H_5 \cdot N \equiv N$, образующего двойные соли с галогенидами ртути. Разложением этих солей и получаются ртутьорганические ароматические соединения.

В 30-х гг. и особенно в послевоенные годы А. Н. Несмеянов и О. А. Реутов применили метод диазотирования при синтезе других металлорганических соединений: олова, свинца, сурьмы, висмута и других металлов (ониевый метод синтеза).

Наиболее известным из металлорганических соединений свинца является тетраэтилсвинец, обычно обозначаемый ТЭС.

Это вещество добавляют к бензинам в смеси с бромистым этилом (этиловая жидкость) для улучшения его свойств (устранение хлопков). Этиловая смесь была разработана в США в 1923 г. Т. Мидглеем (химиком одной из фирм) и его сотрудниками.

В заключение следует остановиться еще на одной группе металлорганических соединений, основным представителем которых является дициклопентадиенжелезо (ферроцен). Это соединение было открыто почти одновременно и независимо друг от друга в Англии Г. Кейли и П. Польсоном в 1951 г. и С. Миллером, Дж. Тэббот и Ж. Треминым в 1952 г. В том же году Г. Вилькинсон с сотрудниками и Р. Вудварт в США также получили это вещество, которому Р. Вудварт и дал название «ферроцен». Исследование строения и свойств ферроцена Г. Вилькинсоном в Гарварде и Е. О. Фишером в Мюнхене показало, что обычные представления о химических связях и строении в данном случае неприменимы. Была предложена сэндвичевая, или двухконусная, структура, в которой атом железа находится между двумя параллельно расположенными группами циклопентадиена (1952). Было также установлено, что атом железа связан со всеми десятью атомами углерода циклопентадиенов (два квинтета). В настоящее время считается вероятным, что циклопентадиеновые кольца образуют (взаимодействием своих электронов с электронами железа) единое π-электронное облако, подобно бензольному кольцу. Поэтому ферроцен обладает свойствами ароматических соединений.

Г. Вилькинсон с группой сотрудников получили и другие подобные же соединения для ряда других переходных металлов — рутения, кобальта, никеля, вольфрама, молибдена, титана, хрома и т. д.

В течении двадцати лет в СССР А. Н. Несмеянов с группой ученых исследовали реакционную способность ферроцена и ценовых соединений.

Силиконы. В развитии органического синтеза значительное место занимает химия кремнийорганических соединений, или силиконов. Эта область получила быстрое развитие под воздействием потребностей техники. Интересно отметить, что силиконы — вещества, не встречающиеся в природе и получаемые лишь искусственно. Некоторые представители этого класса были известны и в XIX в. Так, в 1845 г. Ж. Эбельман во Франции получил этиловый эфир ортокремневой кислоты. В 1860 г. Ш. Фридель (1832—1899) — профессор минералогии в Сорбонне, совместно с американцем Дж. Крафтсом (1839—1899) выделили тетраэтилсилан $Si(C_2H_5)_4$.

Значительный вклад в развитие химии силиконов внес английский ученый Фр. Киппинг (1863—1949) — профессор университетского колледжа в Ноттингеме, опубликовавший более пятидесяти исследований в этой области. Фр. Киппинг ввел и название «силиконы» для обозначения веществ состава R_2SiO, где

R — органический радикал, один из атомов углерода в которых непосредственно связан с атомом кремния и одновременно с атомом кислорода. По строению эти вещества напоминают кетоны, но между кремнием и кислородом не существует двойной связи. Именно это обстоятельство и делает силиконы способными к полимеризации. В 1900 г. Фр. Киппинг, применив синтез Гриньяра, получил ряд кремнийорганических соединений. Однако до начала второй мировой войны исследования в области химии силиконов носили лишь академический характер. Переворот в этой области относится к 1937 г., когда советский ученый К. А. Андрианов (1904) разработал способ получения силиконовых смол путем гидролиза органических производных алкоксисиланов. В 1939 г. К. А. Андрианов и одновременно М. М. Котон (1908) синтезировали кремнийорганические полимеры путем гидролиза и конденсации эфиров ортокремниевой кислоты и показали, что полученные вещества обладают ценными в практическом отношении свойствами.

В годы второй мировой войны несколько фирм в США развернули широкие исследования в области химии силиконов. Как стало известно после войны, еще в 1941 г. сотрудник «Генеральной электрической компании» Г. Рохов (1909) осуществил полимеризацию алкилхлорсиланов в каучукоподобные пластики. Во время войны в США началось промышленное производство силиконов различного назначения. Большие заслуги в развитии химии и технологии производства силиконов принадлежат химику ГДР Р. Мюллеру, группе чешских химиков, особенно Д. Баджану, и советским химикам, среди которых прежде всего следует назвать К. А. Андрианова, М. М. Котона, А. Д. Петрова (1895—1964), Б. Н. Долгова и др.

В настоящее время кремнийорганические соединения производят в широком масштабе, они находят разнообразное применение. Например, силиконовый каучук проявляет высокую химическую и термическую стойкость; силиконовые смолы используют в качестве электроизоляционных материалов и для защитных антикоррозионных покрытий; алкилхлорсиланы и их производные обладают замечательными водоотталкивающими и гидрофобизирующими свойствами, ими пропитывают различные материалы, в частности текстиль.

Фосфорорганические соединения. Органические вещества, содержащие фосфор, были известны еще в первое десятилетие XIX в., но до начала текущего столетия они не привлекали особого внимания исследователей. Собственно фосфорорганические соединения, в которых атом фосфора непосредственно связан с углеродом, в природе не встречаются. Органические вещества, в которых фосфор связан с углеродом через кислород, серу и другие элементы, наоборот, довольно широко представлены в природе (ферменты, клеточные нуклеиновые кислоты и т. д.) и привлекали к себе интерес физиологов. Однако изучены были эти вещества лишь в последние десятилетия.

В 1905 г. А. Е. Арбузов защитил в Казанском университете диссертацию «О строении фосфористой кислоты и ее производных». В этой работе были рассмотрены органические производные фосфоновых $RPO(OH)_2$ и фосфиновых $R_2PO(OH)$ кислот. А. Е. Арбузов описал открытый им способ получения таких веществ, состоящий в действии галогеналкилов на эфиры фосфористой кислоты (перегруппировки Арбузова), и показал, что при каталитической реакции трехвалентный фосфор переходит в пятивалентный (одновременно подобную же реакцию описал немецкий химик А. Михаэлис). В дальнейшем (1914) А. Е. Арбузов показал, как можно использовать этот метод при синтезе алкилфосфиновых кислот для получения эфиров фенилфосфиновых кислот и других соединений. В 20—30-х гг. и в послевоенные годы А. Е. Арбузов совместно со своими учениками, в особенности с Б. А. Арбузовым, синтезировал разнообразные фосфорорганические соединения на основе веществ, содержащих трехвалентный фосфор (группы P—OR и P—SR).

Изучение путей получения фосфорорганических соединений и исследование их свойств привлекали внимание многих зарубежных и советских химиков. Важные результаты синтезов фосфорорганических ядов для борьбы с вредителями в сельском хозяйстве были получены в Научно-исследовательском институте удобрений и инсектофунгицидов, а также в лабораториях Академии наук СССР (М. И. Кабачник и др.) и в Московском университете (И. Ф. Луценко и др.). Некоторые фосы нашли себе применение в медицине и для других целей.

В XX в. особенно большие успехи следует отметить в области органического синтеза как разнообразных природных веществ, так и соединений различных классов, не встречающихся в природе. Число известных органических веществ за последние десятилетия возросло до нескольких миллионов. Существенные достижения были получены в части разработки общих и частных методов синтеза с применением высоких давлений и температур, вакуума, катализаторов, ферментов и других агентов.

ГЛАВА XXVI.

ВАЖНЕЙШИЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ В XX В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА УСПЕХОВ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ В ТЕКУЩЕМ СТОЛЕТИИ

К концу XIX в. сложился некоторый комплекс научных проблем и направлений исследований, объединенный под общим названием «физическая химия». Этот комплекс включал следую-

щие разделы: учение об агрегатных состояниях, химическую термодинамику, учение о растворах, электрохимию, химическую кинетику, катализ, которые связаны друг с другом общей целенаправленностью — изучение закономерностей протекания химических процессов. В конце прошлого столетия отдельные части физической химии были разработаны далеко недостаточно, некоторые из них базировались на устаревших механистических теориях и представлениях.

С начала текущего столетия наступил новый плодотворный период в развитии физической химии. За истекшие семьдесят пять лет ученые выполнили многие крупные экспериментальные исследования, на их базе были разработаны основополагающие теории и установлены закономерности протекания химических реакций. Во всех основных разделах физической химии за эти годы возможно констатировать крупные успехи. Так, учение об агрегатных состояниях обогатилось новыми важнейшими данными о строении материи и связанными с ними трактовками природы химической связи и реакционной способности. Важнейшие обобщения были сделаны и в области химической термодинамики. Учение о растворах, и прежде всего об электролитах, получило значительное развитие, что нашло отражение в теориях, построенных на основе новых представлений о взаимодействии растворенных веществ с растворителями.

Крупными успехами ознаменовалось учение о скоростях химических реакций и о механизме элементарных химических процессов. Возникновение и развитие теории цепных реакций — одно из величайших завоеваний науки текущего столетия. Новые теоретические представления были выработаны и в области каталитических явлений. Можно сказать, что физическая химия за последние десятилетия далеко шагнула вперед в своем развитии.

Одним из условий становления физической химии в новейшее время следует признать теснейшую связь теоретических исследований с потребностями практики. Теоретические достижения физической химии получили приложения в практике производства, в осуществлении ряда новых технологических процессов, которые в прошлом столетии считались немыслимыми. В частности, достижениям физической химии обязано осуществление таких важнейших технологических процессов, как синтез аммиака, разнообразных процессов полимеризации, широко распространенных в производстве в настоящее время процессов с применением высоких давлений и температур, разнообразных катализаторов и т. д.

Роль физической химии в развитии химических наук неизмеримо возросла. Об этом, в частности, свидетельствует возникновение таких специальных пограничных разделов наук, как физико-органическая химия, химическая физика и др.

Важнейшей задачей термодинамики в XIX в. было создание теории тепловых машин. В связи с этим значительная часть термодинамических исследований была посвящена круговым процессам и изучению свойств газов и паров. Обобщением этих исследований явились первое и второе начала термодинамики. В конце XIX в. на базе обоих начал возникла химическая термодинамика, объектом которой стала химическая реакция. В текущем столетии химическая термодинамика получила практическое приложение. Важнейшей характеристикой химической реакции служит химическое равновесие, определяемое по закону действующих масс соотношением концентраций взаимодействующих веществ. Однако смещение равновесия может происходить и при изменении температуры. Я. Вант-Гофф показал в 1884 г., что влияние температуры на равновесие зависит от теплового эффекта реакции. Исходя из уравнения Клаузиуса—Клапейрона, Я. Вант-Гофф вывел уравнение изохоры реакции:

$$\frac{d \ln K}{dT}=\frac{Q_V}{RT^2}, \qquad (1)$$

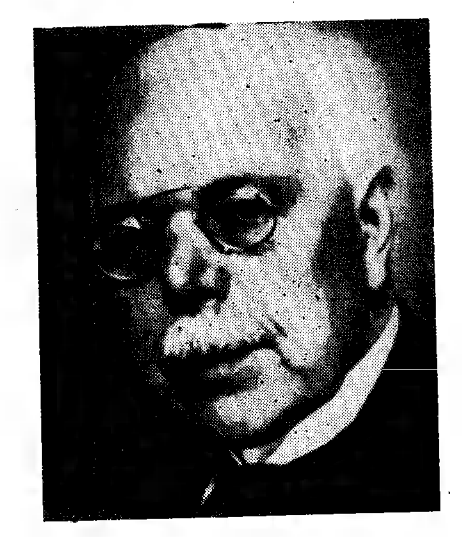
где Q_V — теплота реакции при постоянном объеме. На основе этого уравнения возможно предвидеть, что повышение температуры будет способствовать экзотермической реакции, а понижение температуры — эндотермической. Однако вычислить на основе этого уравнения значение константы K оказывается невозможным, так как интегрирование этого уравнения приводит к выражению, содержащему неизвестную константу интегрирования C:

$$\ln K=-\frac{Q_V}{RT^2}+C. \qquad (2)$$

С целью найти пути для определения константы равновесия и других термодинамических характеристик В. Нернст воспользовался уравнением Гиббса—Гельмгольца:

$$A-U=T\frac{dA}{dT}, \qquad (3)$$

где $A=-\Delta W$ — изменение максимальной работы и $U=-\Delta E$ — изменение полной энергии.



Вальтер Нернст (1864—1941)

16 Заказ № 4541

Если A не зависит от температуры, то, очевидно, $A=U$ и, следовательно, U также в этом случае не зависит от температуры. В то же время определить значение A из U невозможно. Однако очевидно, что при не слишком высоких температурах значения A и U довольно близки. Эти соображения привели В. Нернста к гипотезе, что при реакциях между чистыми кристаллическими веществами:

$$\frac{dU}{dT}=\frac{dA}{dT}=0 \quad \text{при} \quad T=0 \qquad (4)$$

Из этого следует, что кривые, выражающие A и U как функции температуры, идущие горизонтально, сливаются вместе вблизи абсолютного нуля. Это положение было высказано В. Нернстом в 1906—1911 гг. и получило название тепловой теоремы Нернста или третьего закона термодинамики. Используя обширный экспериментальный материал, он показал, что на основе тепловой теоремы возможно определить константу интегрирования уравнения *2* (и других уравнений) и тем самым сильно упростить расчеты термодинамических параметров равновесия химических реакций.

Третий закон термодинамики может быть выражен и в другой форме:

$$\Delta S=-\frac{dF}{dT}=\frac{dA}{dT}, \text{ то } \Delta S=0 \text{ при } T=0 \qquad (5)$$

В 1911 г. М. Планк (1858—1947) подтвердил этот вывод для случаев, когда энтропия чистых кристаллических веществ при абсолютном нуле равна 0. Тепловая теорема Нернста немедленно привлекла к себе внимание исследователей прежде всего как основа для расчета энтропии и других термодинамических параметров химических реакций и фазовых переходов. Оказалось, что для вычисления энтропии по формуле Кирхгоффа достаточно знать лишь характер зависимости теплоемкости от температуры. После дискуссии о пределах применимости теоремы Нернста была принята следующая ее формулировка (1911): при абсолютном нуле все равновесные процессы происходят без изменения энтропии, которая остается равной нулю. Она получила приложение в ряде исследований. Сам В. Нернст рассчитал из удельных теплот температуру перехода ромбической серы в моноклинную. Особое значение теорема имела при расчетах режимов различных технологических процессов. Так, Ф. Габер в 1907 г. вычислил значение равновесия реакции синтеза аммиака из элементов. Далее на основе данных теплот образования углеводородов, определенных Ю. Томсеном, оказалось возможным рассчитать, что при взаимодействии водорода с углеродом при 500 °С и атмосферном давлении равновесие реакции наступает

при содержании в системе 75% метана. На этой основе было осуществлено производство синтетического горючего. Подобные термодинамические расчеты легли в основу установления режимов различных крекинг-процессов, а также определения равновесия многих химических реакций. Ученые и технологи их используют и теперь, среди которых особенно следует отметить видного исследователя Н. Льюиса (1875—1946).

ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ

Осмотическая теория растворов Я. Вант-Гоффа по существу представляла собой приложение законов газового состояния к растворам. Я. Вант-Гофф установил, что осмотическое давление раствора пропорционально концентрации растворенного вещества (в моль/л). Такая общность основного закона (формулы Клапейрона) для газов и растворов, естественно, подкупала своей простотой, но приводила к неправильному выводу, что молекулярно-кинетические свойства растворов и газов одинаковы.

Выводы Я. Вант-Гоффа базировались на далеко недостаточном в качественном и количественном отношениях экспериментальном материале, который не давал, в частности, указаний о пределах применимости закона. В начале текущего столетия были произведены обстоятельные и систематические определения осмотического давления прежде всего для водных растворов тростникового сахара, глюкозы и др. Особенно большое значение получили определения американских ученых Г. Н. Морзе (1848—1920) с сотрудниками, Д. К. Фрэзера и англичан — графа Беркли и Э. Д. Гартли.

Из всех этих определений, относящихся к 1901—1909 гг., с несомненностью следовало, что закон Я. Вант-Гоффа действителен только для очень разбавленных растворов. В связи с этим возникла мысль, что отклонения от закона при высоких концентрациях растворенных веществ вызываются теми же причинами, что и отклонения газовых законов при высоких давлениях. Были предприняты попытки найти уравнения для растворов, аналогичные уравнению Ван-дер-Ваальса. Однако некоторые ученые в конце XIX в. высказывали сомнения в целесообразности такого подхода. Так, ирландский физик Д. Ф. Фитцжеральд (1851—1901) отметил в 1896 г., что динамическое состояние молекул в растворе коренным образом отличается от состояния молекул в газе.

Тем не менее предложение о введении понятия «идеальный раствор», аналогичного понятию «идеальный газ», было сделано еще в 1890 г. голландскими учеными И. Ван-дер-Ваальсом и И. Я. Ван Лааром (1860—1938). Это понятие получило признание даже у Дж. Н. Льюиса. Были предложены и соответствующие уравнения для осмотического давления реальных растворов, которые в отдельных случаях давали удовлетворительное совпаде-

ние с экспериментальными данными. Но в большинстве случаев эти уравнения не соответствовали результатам эксперимента. Поэтому в конце концов для выяснения действительных отношений в растворах пришлось принять, что в растворах происходит гидратация молекул.

Подобное же несоответствие между теорией и экспериментальными данными было обнаружено и у растворов электролитов. Теория электролитической диссоциации С. Аррениуса была подтверждена лишь для разбавленных, а также слабоионизированных растворов. Сильные электролиты, которые, как можно полагать, нацело диссоциированы, фактически не подчиняются закономерностям, установленным С. Аррениусом и В. Оствальдом даже при сравнительно невысоких концентрациях.

Объяснение отклонений в поведении сильных электролитов удалось найти лишь после того, как была установлена современная теория электронного строения атомов. Эти объяснения базируются на допущении, что в растворах полностью ионизированных электролитов противоположно (и одноименно) заряженные ионы взаимодействуют. Вследствие чего ионы в растворах электролитов располагаются не хаотически, как молекулы в газах, а в определенном порядке. В 1912 г. профессор физики университета в Шеффильде С. Мильнер пытался на этой основе рассчитать влияние электрического взаимодействия ионов на осмотическое давление раствора. Найденная им формула оказалась достаточно удовлетворительной. Однако С. Мильнеру не удалось найти теоретическое выражение, которое объясняло бы аномалию закона разведения В. Оствальда для сильных электролитов, а также аномальное понижение давления паров растворов (понижение температуры замерзания).

Несколько позднее (1918—1921) индийский физик Джапендра Чандра Гош в Калькутте независимо от С. Мильнера пришел к подобным же формулам. При выводе их Д. Гош исходил из идеализированных положений. Он принимал, что ионы в растворах пространственно расположены в закономерном порядке, подобно тому как они расположены в кристаллических решетках солей. Отсюда химическое равновесие в растворах не играет никакой роли. Силы, действующие между ионами, определяются исключительно электростатическим притяжением и отталкиванием. Д. Гош полагал также, что при прохождении электрического тока через раствор на преодоление межионных электрических сил не затрачивается никакой энергии. В переносе тока принимают участие лишь те ионы, которые обладают достаточной кинетической энергией. Далее при своих расчетах он имел в виду взаимодействие лишь между близко расположенными друг к другу ионами и полагал, что они могут образовывать «насыщенные электрические дублеты».

В ряде случаев выведенные Д. Гошем формулы давали точное совпадение с опытом. Но явно ошибочные исходные положения вызвали критическое отношение к теории в целом со стороны многих крупных физикохимиков.

Под влиянием развернувшейся дискуссии по поводу теории Д. Гоша профессор физики Высшей технической школы в Цюрихе П. Дебай (1884—1966) совместно со своим ассистентом Э. Хюккелем (1896) начал в 1918 г. теоретические исследования растворов сильных электролитов. В 1923 г. разработанная ими теория была опубликована. Отправными положениями новой теории было, во-первых, допущение, что ионы в растворах находятся в электрическом взаимодействии и поэтому распределены (в объеме) в определенном порядке, отличном от хаотического распределения молекул в газе. Это возникает вследствие того, что вокруг отдельных ионов под влиянием электростатических сил образуется облако из ионов противоположного заряда. Если теперь ион под влиянием приложенного электрического поля приобретает движение, то окружающее его ионное облако деформируется, а затем распадается. Одновременно вокруг иона возникает новое облако ионов противоположного знака. Исчезновение первоначального облака требует некоторого времени (время релаксации), вследствие чего позади движущегося иона всегда остается «рой» ионов противоположного заряда, оказывающих тормозящее действие на рассматриваемый движущийся ион. Этот ион будет испытывать также тормозящее действие, оказываемое ионами противоположного знака, двигающимися (в электрическом поле) в обратном направлении. Общее действие обоих факторов на уменьшение подвижности иона оказывается пропорциональным $\sqrt{c}$, где c — концентрация ионов.

Исходя из этих представлений, П. Дебай и Е. Хюккель вывели уравнение, выражающее зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации раствора. Это уравнение удовлетворительно, но не полностью соответствовало опытным данным для бинарных электролитов. В него входят диэлектрическая постоянная и вязкость растворителя.

В 1926—1927 гг. норвежский физик Ларс Онзагер внес в уравнение Дебая—Хюккеля поправку, учитывающую броуновское движение ионов. С этого времени уравнение Дебая—Хюккеля—Онзагера широко применяется для расчетов электропроводности и некоторых других свойств растворов сильных электролитов. При этом во многих случаях, в частности в растворах трехвалентных ионов и т. д., приходится вводить в основное уравнение различные условия и поправки. Так, например, возникновение дублетов ионов, которые ведут себя подобно неионизированным молекулам.

Оказалось необходимым также введение поправок на сольватацию ионов, т. е. фактор, зависящий от природы как электролитов, так и растворителей. Таким образом, современная теория сильных электролитов учитывает в отличие от первоначальной теории электролитической диссоциации С. Аррениуса и В. Ост-

вальда как физические, так и химические факторы. Среди видных исследователей в этой области крупные заслуги принадлежат профессору в Ростоке (ГДР) Гансу Фалькенгагену (1895—1971).

По закону Гульдберга и Вааге действующие массы веществ определяются равновесными концентрациями. Однако в самом начале текущего столетия было выяснено, что томогенные равновесия в растворах электролитов не подчиняются этому закону. В 1901 г. Дж. Н. Льюис[1] показал, что закон действующих масс применим только к идеальным газам и идеальным растворам. Для расчетов равновесий в реальных газах и растворах он ввел функции: фугитивность — f и активность — a (1923). Обе функции связаны друг с другом. Коэффициент фугитивности (летучести) или коэффициент активности $\gamma=\frac{f}{p}$, где p — давление газа (или c — концентрация раствора). Таким образом, коэффициент активности представляет собой величину, характеризующую отклонение свойств раствора от свойств идеального раствора той же концентрации. Для идеальных растворов, а также и растворов при бесконечном разбавлении коэффициент активности равен 1. Введение понятия «активность» оказалось весьма важным для физико-химической трактовки реакций в растворах сильных электролитов.

ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

К концу XIX в. (главным образом под влиянием взглядов В. Оствальда) сложилось представление, основанное на теории электролитической диссоциации, что носителем кислотных свойств служат ионы водорода и что сила кислот пропорциональна концентрации ионов водорода. Сила же оснований определяется концентрацией гидроксид-ионов. Поэтому нейтрализация кислоты основанием сводится к взаимодействию ионов водорода и гидроксогруппы с образованием молекул воды. Это представление подтверждалось измерениями теплот нейтрализации различных кислот основаниями.

Между тем выяснилось, что вода, очищенная от примесей, сама обладает слабой электропроводностью, что указывало на существование свободных ионов водорода и гидроксогруппы. Было определено так называемое ионное произведение воды, оказавшееся равным 10^{-14}. Диссоциацию воды можно записать в виде уравнения:

$$2H_2O = H_3O^+ + OH^-,$$

т. е. с образованием гидроксид-иона.

[1] *Джильберт Ньютон Льюис* (1875—1946) — ученик Т. В. Ричардса. В начале столетия (1901—1906) Н. Льюис — инструктор в Гарвардском университете, затем экстраординарный профессор в Массачузетском технологическом институте в Бостоне (1907—1908), после чего перешел в Калифорнийский университет в Беркли, где с 1912 г. стал профессором. Его исследования относятся к различным областям физической химии, особенно термодинамике, электрохимии.

Итак, точные определения электропроводности чистой воды при 25 °С позволили вычислить значение концентрации водородных ионов [H^+], а также и концентрации гидроксид ионов [OH^-], оказавшимися равными $1\cdot10^{-7}$. В 1909 г. копенгагенский химик Сёрен Петер Л. Сёренсен (1868—1939) предложил выражать кислотность так называемым водородным показателем pH, представляющим собой, как хорошо известно, логарифм (десятичный) концентрации водородных ионов, взятый с обратным знаком.

Несмотря на кажущуюся ясность понятий «кислота» и «основание» в свете положений теории электролитической диссоциации, вопрос о точном определении этих понятий возник в первой четверти текущего столетия в результате установления новых экспериментальных фактов. Так, при электрометрическом титровании соляной кислоты ацетатом натрия была получена кривая, аналогичная кривой нейтрализации кислоты основанием. Еще в 1908 г. А. Лепворт (1872—1941) в Манчестере, основываясь на экспериментальном определении влияния воды на скорость этерификации в спиртовых растворах (в присутствии соляной кислоты как катализатора), высказал предположение, что кислоты служат донорами водородных ионов (теперь говорят — протонов), а основания являются акцепторами водородных ионов. Позднее, в 1923 г. Т. М. Лаури (1874—1936), профессор химии в Кэмбридже, и одновременно с ним и независимо Иоганн Николаус Брёнстед (1879—1947) и Нильс Бьеррум (1879—1958) в Копенгагене расширили эти представления. Наиболее полно теория кислот и оснований была развита И. Бренстедом, согласно которой кислотами следует считать различные молекулы или ионы, способные отдавать протон (доноры протонов), а основаниями следует считать частицы, способные присоединять протоны (акцепторы протонов).

С этой точки зрения ион аммония NH_4^+ следует считать кислотой, так как он способен отдавать протон с образованием аммиака NH_3. Аммиак же представляет собой основание, будучи способным принимать протон. Анионы кислот на основе этой концепции возможно считать основаниями. Следовательно, соли кислот, например ацетат натрия, должны обладать основной реакцией.

Теория Бренстеда охватывает и случаи, когда роль доноров играют группы (или ионы), не содержащие водорода. Так, в 1925 г. было установлено, что жидкий фосген $COCl_2$ диссоциирует на $COCl^+$ и Cl^-. В том же 1925 г. П. Вальден (1863—1957) высказал утверждение, что оксид серы (IV) диссоциирует:

$$2SO_2 \rightarrow SO^{2+} + SO_3^{2-}$$

Еще более общая теория кислот и оснований была высказана Дж. Льюисом в 1923 г. и в дальнейшем (1938) развита им. В качестве исходных положений при создании теории Льюис принял

электронную теорию валентности. Он считал, что основание представляет собой любую молекулу, которая обладает свободной парой электронов, например аммиак. К кислотам же он относил частицы, которые могут присоединяться к такой свободной паре. Таким образом, к числу кислот в соответствии с теорией Льюиса относятся O, HCl, BO_3, BCl_3, H^+, $SnCl_4$, NH_4, Fe^{3+} и т. д., к числу же оснований — третичные амины, CN^-, OH^-, трифенилметил и др. Теория кислот и оснований Льюиса нашла себе важные приложения: с ее помощью возможно объяснить изменение цвета индикаторов при добавках в титруемые растворы веществ, не содержащих ионов водорода и т. д.

В 1939 г. советский химик М. И. Усанович (1894) предложил теорию, согласно которой кислотно-основными процессами следует признать те, которые приводят к образованию солей. К кислотам и основаниям могут быть отнесены вещества, не содержащие протонов. М. И. Усанович относит к кислотам доноры катионов или акцепторы анионов и электронов. Основаниями же он считает вещества, способные присоединять любые катионы и отдавать анионы. Тем самым М. И. Усанович значительно расширяет представления И. Бренстеда и включает в комплекс кислотно-основных процессов реакции образования солей, окислительно-восстановительные и др. Таким образом, теория кислот и оснований М. И. Усановича представляется настолько общей, что самые понятия «кислота» и «основание» становятся расплывчатыми и далеко не всегда могут быть достаточно точно определены.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

В своей классической работе «Очерки по химической динамике» (1884) Я. Вант-Гофф предложил классификацию химических превращений по числу взаимодействующих молекул. При этом он не принимал во внимание при выводе соответствующих уравнений возможности протекания реакций в несколько стадий или несколькими параллельными путями. Лишь полимолекулярные процессы, маловероятные с точки зрения возможности соударения нескольких взаимодействующих молекул, он объяснял как реакции, протекающие в несколько стадий, каждая из которых может идти по первому или второму порядку.

Вместе с тем Я. Вант-Гофф отмечал, что моно- и бимолекулярные реакции совершаются в соответствии с выведенными им простыми уравнениями лишь в довольно редких случаях. Большинство таких превращений подвержено различным влияниям настолько, что «изучение хода превращений сводится главным образом к изучению возмущающих действий»[1]. Он рассматривает и некоторые факторы, вызывающие такие возмущающие действия. Так, он приводит экспериментальные данные, указы-

[1] Вант-Гофф Я. Г. Очерки по химической динамике. Л., 1936, с. 56.

вающие влияние ничтожных примесей различных веществ на уменьшение скорости или даже полное прекращение окисления фосфора в воздухе.

К числу возмущающих действий Я. Вант-Гофф относит, в частности, влияние величины поверхности и природы стенок сосудов, тепловые эффекты реакций и другие факторы. Естественно, что высказанные им основные положения формальной кинетики и отдельные мысли о факторах, влияющих на ход химических превращений, привлекли внимание исследователей и вызвали появление работ, посвященных анализу различных типов сложных химических превращений. Были предложены уравнения, выражающие течение химических превращений в особых случаях. Так, в 1890 г. В. А. Кистяковский вывел уравнение для скорости обратимых реакций. Особенно большое значение получила перекисная теория А. Н. Баха — А. Энглера, вскрывшая механизм реакций медленного окисления.

В 1905 г. появилась диссертация Н. А. Шилова «О сопряженных реакциях окисления», т. е. двух (или более) реакциях, протекающих в одной среде, причем одна из реакций в своем течении зависит от другой. В этой работе он основывается на положении, высказанном в 1900 г. В. Оствальдом, что сопряжение реакций возможно лишь в том случае, когда существует промежуточное вещество, которое служит связующим звеном первичного и вторичного процессов и обусловливает их общее течение. Поэтому значение всех этих исследований определяется тем, что их главной задачей является выяснение механизма реакций, установление промежуточных продуктов и превращений.

В течение первых двух десятилетий текущего столетия были выполнены исследования нескольких реакций, инициируемых светом. В особенности следует упомянуть здесь работу М. Боденштейна[1] и В. Дукса (1913). Они изучали взаимодействие водорода с хлором на свету и предполагали, что при действии света хлор ионизируется. Реакцию, по их мнению, можно представить в виде схемы:

$$Cl_2 + \text{свет} = Cl_2^+ + \ominus \ (\text{электрон})$$

$$Cl_2 + \ominus = Cl_2^-; \quad Cl_2^- + H_2 = 2HCl + \ominus \quad \text{и т.д.}$$

Так как в то время факт ионизации хлора под действием света встретил возражения, М. Боденштейн и В. Дукс высказали мнение, что хлор, поглощая энергию вибрации световых волн, переходит в активное состояние. Реагируя с водородом, такая молекула хлора дает электрон, активирующий новую молекулу хлора и т. д. Эта теория горячих молекул послужила в дальней-

[1] *Макс Боденштейн* (1871—1942) — ученик В. Майера, был профессором химии в Технической школе в Ганновере (с 1908) и затем профессором физической химии в Берлине (с 1923).

шем (1923) копенгагенским ученым И. А. Христиансену и Х. А. Крамерсу основой для создания теории энергетических цепей. Возникновение активных молекул согласно этой теории является главным условием зарождения цепи в цепных процессах.

Дальнейшее изучение механизма фотохимического инициирования цепных процессов было связано с объяснением необычайно высокого квантового выхода реакции образования HCl на свету. В 1912 г. А. Эйнштейн (1879—1955) установил фотохимический закон: на один поглощенный реагирующей системой квант световой энергии первичное изменение испытывает только одна молекула. В связи с этим законом была принята в качестве общей характеристики фотохимических процессов величина квантового выхода, представляющая собой отношение числа прореагировавших молекул к числу поглощенных световых квантов. По закону Эйнштейна, очевидно, квантовый выход не может быть больше единицы. Между тем было обнаружено, что квантовый выход этой реакции в некоторых случаях чрезвычайно высок и достигает 10^5. Чтобы объяснить этот факт, В. Нернст в 1918 г. дал следующую интерпретацию реакции между хлором и водородом на свету: молекула хлора в газовой смеси поглощает квант ($h\nu$) световой энергии, в результате чего распадается на свободные атомы:

$$Cl_2 + h\nu = Cl + Cl; \quad Cl + H_2 = HCl + H$$

$$H + Cl_2 = HCl + Cl \quad \text{и т.д.}$$

Такая цепь реакций распространяется по всему объему сосуда, но может прерваться (обрыв цепи) либо при столкновении со стенкой сосуда или с молекулой примеси, например O_2, либо в результате рекомбинации атомов. Действие кванта света оказывается необходимым лишь для первичной реакции (зарождение цепи). Квантовый выход реакции зависит от длины цепи и может при благоприятных условиях достигать больших значений.

Приведенные схемы зарождения и развития цепей, предложенные М. Боденштейном и В. Нернстом, относятся лишь к фотохимической реакции взаимодействия водорода с хлором. Между тем экспериментальные определения констант скоростей нескольких других не фотохимических реакций указывали на возможность их протекания по цепному механизму. В 1919 г. датские физики И. А. Христиансен и К. Ф. Герцфельд пришли к выводу, что реакция образования бромоводорода относится к цепным реакциям. В том же году венгерский физик М. Поляньи пришел к тому же выводу. В 1923 г. И. А. Христиансен и Х. А. Крамерс установили, что константа реакции разложения оксида азота (V), определенная экспериментально, отклоняется от теоретического значения, и предложили для этой реакции цепной механизм.

Однако до 1926 г. большинство физикохимиков предпочитало в кинетических исследованиях пользоваться объяснениями механизма реакций на основе законов формальной кинетики.

Новый период в развитии теории цепных реакций начался в 1926 г., когда были предприняты исследования кинетики и механизма термических реакций окисления фосфора и образования воды из водорода и кислорода (1928). Именно результаты этих работ оказались решающими и с полной очевидностью вскрыли важнейшие особенности протекания цепных процессов. Еще в XIX в. (как было обнаружено в дальнейшем) было известно, что самовозгорание фосфора в воздухе не происходит, если давление кислорода меньше некоторого минимального значения или больше некоторого критического давления.

В 1926 г. сотрудники Н. Н. Семенова (в Ленинградском физико-техническом институте) Ю. Б. Харитон и З. Ф. Вальта количественно изучили реакцию окисления фосфора (по свечению фосфора) при различных давлениях кислорода. Было установлено, что при малых давлениях кислорода свечение паров фосфора при впуске кислорода в сосуд наступает не сразу, а лишь по достижении определенного критического давления. При давлениях выше критического реакция развивается бурно и наступает воспламенение паров фосфора.

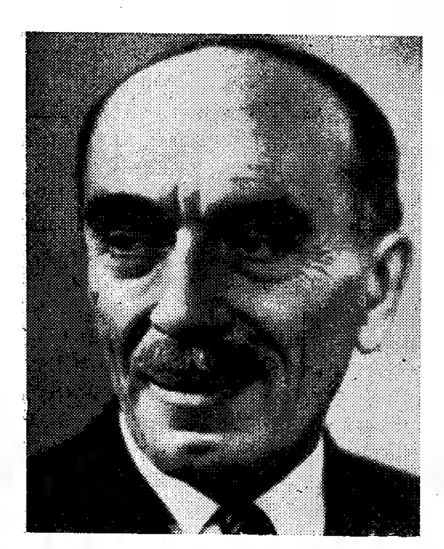
Н. Н. Семенов в том же 1926 г. высказал предположение, что описанная реакция протекает по цепному механизму, т. е. начинается в результате образования частиц с ненасыщенными валентностями (свободных радикалов), в результате чего зарождаются цепи последовательных реакций. Обрыв отдельных цепей происходит в результате гибели активных частиц при столкновении со стенкой реакционного сосуда. При малых давлениях кислорода реакция развивается медленно, так как вероятность обрыва цепей велика вследствие легкого доступа активных частиц к стенкам. При давлениях же выше критического происходит массовое образование активных частиц и их умножение и, следовательно, прогрессивный рост скорости реакции. Такой механизм был назван Н. Н. Семеновым цепными разветвленными реакциями. В 20-х и в начале 30-х гг. теория разветвленных цепей была проверена на многочисленных реакциях окисления (горение гремучего газа, окисление фосфина, серы и др.), а также на реакциях образования сероводорода, силана и т. д. и всюду блестяще подтвердилась. Н. Н. Семенов предсказал, что, помимо нижнего предела реакций воспламенения, должен существовать и верхний предел. Выше этого предела не происходит самовозгорания (вспышки или взрыва), а протекает медленная реакция окисления кислородом. Это явление было действительно обнаружено и объяснено тем, что при слишком высоких давлениях кислорода молекулы газовой смеси как бы захватывают активные атомы и образуют слабоактивные радикалы, которые могут превращаться в конечные продукты, реагируя с компонентами

смеси. Такое явление в общем оказывается аналогичным по результатам обрыву цепей.

Теория цепных разветвлений реакций была вначале встречена некоторыми химиками скептически. М. Боденштейн выступил даже с опровержением экспериментальных результатов Н. Н. Семенова и его сотрудников, однако вскоре убедился на основании собственных опытов в ее полной справедливости. Начиная с 1927 г. параллельно с развитием работ по изучению механизма цепных процессов в Ленинградском физико-техническом институте развернулись работы и в некоторых зарубежных лабораториях. В Оксфорде С. Н. Гиншельвуд (1897—1967) вместе с сотрудниками выполнил (в период с 1927 г.) ряд экспериментальных исследований и установил несколько важных частных особенностей протекания цепных разветвленных процессов.

Николай Николаевич Семенов (1896) окончил физико-математический факультет Петроградского университета и был оставлен при университете. С 1920 г. стал ассистентом и преподавателем Ленинградского политехнического института. Одновременно работал в Физико-техническом институте, где заведовал лабораторией электронных процессов и руководил физико-химическим отделом. С 1928 г. — профессор, а в следующем году стал членом-корреспондентом Академии наук СССР. С 1931 г. — научный руководитель, а затем директор основанного им Института химической физики Академии наук СССР, выделившегося из Физико-технического института. В 1932 г. был избран академиком. В 1956 г. ему была присуждена Нобелевская премия по химии (вместе с С. Н. Гиншельвудом). Он также лауреат Ленинской премии.

Первый период научной деятельности Н. Н. Семенова под руководством академика А. Ф. Иоффе (1880—1960) был посвящен изучению электрических полей, электронных явлений и молекулярной физики. В это время он разработал тепловую теорию пробоя диэлектриков. В области молекулярной физики большое значение получили исследования Н. Н. Семеновым «молекулярного пучка» — струи молекул, быстро двигающихся в вакууме. Изучение этого явления привело к установлению нескольких молекулярных констант.



Николай Николаевич Семенов (р. 1896)

С 1926 г. Н. Н. Семенов сосредоточил свою энергию на исследованиях цепных реакций, их механизма, закономерностей и практического приложения в различных областях техники. Эта проблема и до настоящего времени является центральной в деятельности основанного Н. Н. Семеновым Института химической физики Академии наук СССР (1931). Результаты первых исследований Н. Н. Семенова и его школы изложены в известной монографии «Цепные процессы» (1934). Учение о цепных процессах служит в настоящее время важнейшим инструментом для установления действительного механизма большинства химических (и ряда физических) процессов. Лишь очень немногие реакции строго подчиняются законам формальной кинетики. Поэтому можно сказать, что реакции первого и второго порядков следует рассматривать лишь как частные случаи протекания в действительности сложных химических превращений.

В последние десятилетия изучение важнейших технологических процессов на основе цепных представлений не только привело к раскрытию механизма таких процессов, но и дало возможность найти новые, более эффективные пути для их осуществления. Так, процессы полимеризации, играющие огромную роль в современной химической технике, успешно разрабатываются и совершенствуются на основе цепной теории. Это учение лежит в основе многих газовых превращений, осуществляемых в производстве, реакций взрыва, радиационных химических процессов и т. д. Известно также и значение цепных реакций в атомных превращениях, осуществляемых в атомных котлах.

КОЛЛОИДЫ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Если в развитии коллоидной химии XIX в. был лишь подготовительным периодом накопления экспериментального материала, то текущее столетие ознаменовалось значительным прогрессом в этой области. Многие открытия и исследования, выполненные за последние десятилетия, получили большое научное и техническое значение.

Еще в 1898 г. Георг Бредиг (1868—1944), работавший в то время в Оствальдовской лаборатории в Лейпциге, изучал каталитическое действие высокодиспергированных металлов (названных им неорганическими ферментами), предложил свой известный метод электрического распыления металлов вольтовой дугой внутри жидкости. Одновременно Рихард Зигмонди (1865—1929) в Вене исследовал многие полученные им коллоидные растворы. Изучением путей получения разнообразных коллоидных растворов, а также суспензий и эмульсий занимались в течение первых десятилетий текущего столетия многие исследователи.

В 1905 г. французский физик Жан Перрен (1870—1942) предложил классификацию коллоидных растворов на гидрофобные и гидрофильные[1]. Несколько позднее Вольфганг Оствальд

[1] Обычно говорят о лиофобных и лиофильных золях во всех средах.

(1884—1943, сын Вильгельма Оствальда) предложил для этих двух групп коллоидов названия «суспензоиды» и «эмульсоиды». Классификация Ж. Перрена получила большое распространение среди ученых. В первые десятилетия текущего столетия внимание исследователей привлекали главным образом лиофобные коллоиды. Именно в результате исследований свойств этой группы коллоидных растворов были установлены важные обобщения, касающиеся, в частности, механизма устойчивости и других важнейших явлений.

В 1909 г. известный шведский химик Те. Сведберг разделил все методы получения лиофобных коллоидов на две большие группы — дисперсионные и конденсационные. К первой группе он отнес методы измельчения (помола) с помощью различных приспособлений, а также и метод Бредига (неправильно). Ко второй группе были отнесены химические методы получения коллоидных растворов (восстановление, окисление, двойной обмен, кристаллизация труднорастворимых веществ и т. д.). Наряду с такого рода обобщениями получили развитие и новые методы изучения коллоидов, а также и относительно грубодисперсных суспензий. Важнейшим из них явился метод ультрамикроскопа, введенный в практику Р. Зигмонди в сотрудничестве с X. Зидентопфом — оптиком из Иены.

Еще в конце прошлого столетия англичане С. А. Линдер (1868—1959) и Г. Пиктон (1867—1956) обратили внимание на давно замеченное явление — движение коллоидных частиц в электрическом поле. Для количественного исследования этого явления (электрофореза) они предложили конструкции соответствующих приборов, в дальнейшем усовершенствованных. Электрофоретический и электроосмотический методы нашли применение в промышленности для получения веществ высокой чистоты, для освобождения растворов и газов от примесей, а также в различных производствах.

Оказалось, что частицы коллоидных растворов в данном случае ведут себя подобно ионам, и это обстоятельство привело к мысли, что коллоидные растворы могут быть широко использованы как модели при изучении молекулярно-кинетических явлений. В 1908 г. Ж. Перрен произвел свой знаменитый опыт «седиментационного равновесия» отфракционированных по размерам шариков гуммигута. На основании этого равновесия была рассчитана постоянная Авогадро. Опыт Ж. Перрена также весьма наглядно продемонстрировал причины броуновского движения микроскопических частиц и доказал реальность молекулярного движения.

Большое общенаучное значение получили также исследования по теории устойчивости коллоидов. Золи некоторых металлов, например золь золота, обнаруживает высокую устойчивость и может храниться без расслоения десятилетиями. Однако при добавке небольших количеств электролитов лиофобные

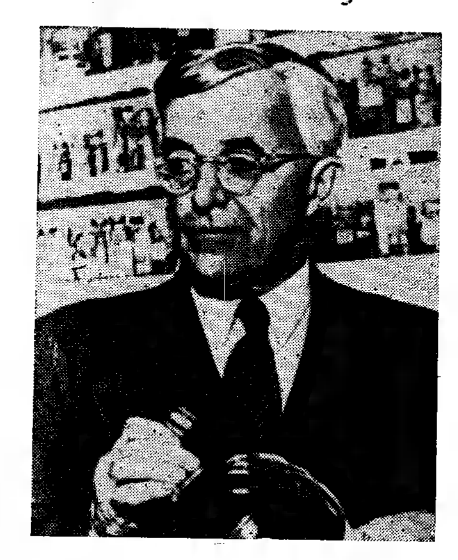
золи коагулируют. Систематическое исследование действия электролитов на коллоидные растворы было выполнено еще в 1882 г. профессором Горной академии во Фрейберге Гансом О. Шульце, обнаружившим, что коагулирующее действие электролитов (точнее, ионов) зависит от их валентности. Многовалентные ионы значительно более эффективны как коагуляторы сравнительно с одновалентными (правило Шульце).

В дальнейшем правило Шульце было многократно проверено и уточнено, особенно на основе исследований В. Гарди в Кэмбридже и М. Ф. Фрейндлиха в Брауншвейге. В новейшее время советские ученые А. И. Рабинович и В. А. Каргин исследовали адсорбцию электролитов частичками золей в связи с явлениями коагуляции.

В 1917 г. Н. П. Песков в г. Иванове ввел понятия «агрегативная» и «седиментационная» устойчивость. Первое понятие подразумевает устойчивость частиц золей к агрегации — слипанию друг с другом. Было предложено много теорий, объясняющих агрегативную устойчивость. Среди них особенно большое значение получила теория двойного электрического слоя, впервые высказанная Г. Гельмгольцем еще в 1879 г. Ему же принадлежит понятие «дзета-потенциала» (потенциала двойного электрического слоя). Немецкий химик Г. Мюллер в 1928 г. высказал мысль, что мицеллы (коллоидные частицы) представляют собой образования, состоящие из частицы (золя), окруженной диффузной атмосферой ионов, несущих заряд, обратный по знаку заряду противоионов.

Впрочем, еще ранее Н. П. Песков (1917) указал, что коллоидные системы являются трехкомпонентными, состоящими из дисперсионной среды, коллоидного вещества и третьего компонента, являющегося стабилизатором. Если таким стабилизатором является двойной электрический слой, то это типичный лиофобный золь.

В связи с развитием представлений о факторах устойчивости коллоидных растворов были предложены и теории коагуляции. Долгое время не удавалось подобрать характеристику, определяющую состояние золя, которая могла бы служить мерой коагуляции. Р. Зигмонди пытался принять в качестве такой меры уменьшение интенсивности броуновского движения (при наблюдении в ультрамикроскоп) коллоидных частиц при добавке к золям электролитов. Но этот признак оказался неудачным, и в 1916 г. Р. Зигмонди пришел к мысли принять в качестве меры коагуляции уменьшение числа частиц золя в процессе его коагуляции. Он в начале 1916 г. обратился к краковскому физику Мариану Смолуховскому (1872—1917) с просьбой подсчитать уменьшение числа частиц золя в процессе его коагуляции. В ответ на это М. Смолуховский обстоятельно разработал теорию коагуляции, которая была опубликована в 1918 г. Большое научное и практическое значение получили исследования по адсорбции, предпри-



Ирвинг Лэнгмюр (1881—1957)

пятые в начале текущего столетия отчасти в связи с проблемой устойчивости коллоидных растворов. Эти исследования были инициированы в годы первой мировой войны в связи с работами по конструированию противогазов (угольный противогаз Н. Д. Зелинского). Как известно, еще в 1873 г. В. Гиббс вывел на основе термодинамических законов уравнение, свя- предложил свое эмпирическое уравнение адсорбции, получившее, однако, большое значение. зывающее адсорбцию с поверхностным натяжением на границе фаз. В 1906 г. Г. Фрейндлих упростил формулу Гиббса и

В 1916 г. американский химик И. Лэнгмюр[1] сообщил о своих исследованиях по поверхностному натяжению жидкостей. Он высказал мысль, что изменение поверхностного натяжения при добавках в воду посторонних веществ связано с изменением структуры поверхностного слоя. Несколько позднее (1917) эта же мысль была высказана американцем В. Д. Гаркинсом[2] с сотрудниками. Развивая эту идею на основе изучения свойств тонких слоев на поверхности воды и ртути, И. Лэнгмюр пришел к выводу, что поверхностная активность, например, органических кислот связана с наличием в их молекулах карбоксильных групп, ориентирующих молекулы кислот в мономолекулярном слое так, что они образуют молекулярный частокол (лэнгмюровский частокол). Карбоксильной группой молекулы кислот обращены к воде, углеводородный же «хвост» направлен в газовую фазу. Все эти важнейшие открытия, относящиеся к первым десятилетиям текущего столетия, превратили коллоидную химию из описательной науки, какой она оставалась в XIX в., в одну из основных химических наук.

Наряду с изучением лиофобных коллоидов и различных явлений, связанных с объяснением их свойств, особенно поверхностных явлений, и электростатического взаимодействия в коллоидных растворах, в текущем столетии вели широкие исследования и свойств лиофильных коллоидов, которые представляли особый интерес для биологов и физиологов.

---

[1] *Ирвинг Лэнгмюр* (1881—1957) долгие годы вел исследования в лаборатории Генеральной электрической компании (1909—1950), где был затем заместителем директора (1929—1950) и консультантом. Известен своими исследованиями по различным вопросам физики и физической химии (он был учеником Нернста). Ему принадлежат, в частности, работы по теории валентности и адсорбции.

[2] *В. Д. Гаркинс* известен, в частности, тем, что впервые употребил название «нейтрон».



Герман Штаудингер (1881—1965)

Растворы лиофильных коллоидов оказались более близкими по свойствам к истинным растворам. Поэтому их часто рассматривали как однофазные системы в отличие от двухфазных золей лиофобных коллоидов.

В 20-х гг. XX в. было обнаружено, что свойства лиофильных коллоидов во многом оказываются общими со свойствами растворов высокомолекулярных веществ. Так как такие высокомолекулярные вещества к этому времени получили огромное практическое значение (высокополимеры), то в качестве самостоятельного направления из коллоидной химии выделилась физико-химия высокомолекулярных веществ.

Еще в начале XX в. высокомолекулярные вещества (смолы, каучуки и т. д.) рассматривали как вещества, состоящие из обычных небольших молекул, образующих в растворах большие агрегаты, наподобие коагулятов. Эта точка зрения была полностью отвергнута в 20-х гг. немецким химиком Г. Штаудингером[1]. Еще в 1922 г. он высказал мысль, что высокомолекулярные соединения состоят из больших, многоатомных молекул, названных им макромолекулами. В 1926 г. на основе изучения свойств таких макромолекул высокополимеров (полистирол и др.) Г. Штаудингер пришел к выводу, что их скелет составлен из углеродных цепей, состоящих из множества углеродных атомов. В дальнейшем он ввел представление и о разветвленном цепном строении высокомолекулярных веществ.

Г. Штаудингер с сотрудниками в 20-х гг. подробно изучал многие из известных тогда синтетических высокополимеров и природных продуктов. Эти исследования целиком подтвердили его представления. Большое значение получили и физико-хими-

---

[1] *Герман Штаудингер* (1881—1965) получил образование в Галле (по ботанике) и Дармштадте и Мюнхене (по химии). С 1903 г. был ассистентом в Галле и Страсбурге, а с 1907 г. — профессор в Карлсруэ, где вел работы по органической химии. В 1912 г. он переехал в Цюрих, а в 1926 г. стал руководителем химической лаборатории в Фрейбурге, где в 1940 г. основал Институт высокомолекулярных соединений. Здесь были выполнены его важнейшие исследования в этой области.

17 Заказ № 4541



Теодор Сведберг (1884—1971)

ческие исследования высокомолекулярных соединений, определения их молекулярных масс по вязкости и осмотическому давлению. Он показал связь между вязкостью и молекулярной массой высокомолекулярных соединений. Г. Штаудингер основал новое направление — химию высокомолекулярных соединений на стыке органической и коллоидной химии. После 1930 г. эта новая область получила быстрое развитие как в части синтезов многих практически ценных высокополимеров, так и в отношении изучения особенностей их структуры. Большой вклад в развитие коллоидной химии и высокополимерных соединений был сделан в первой половине текущего столетия шведским химиком Т. Сведбергом[1], основателем большой научной школы в области коллоидной химии. Начиная с 1909 г. Т. Сведберг вел исследования по получению золей металлов, различных минеральных веществ и органозолей. Продолжая эти работы, он заинтересовался в 1921 г., когда получил кафедру физической химии в Упсальском университете, физико-химическими свойствами коллоидных золей. В особенности его интересовала проблема нахождения функции распределения частиц золей и суспензий по размерам. Он вначале пользовался для этих целей методом диффузии, оптическими методами и т. д.

В 1922 г. он пришел к мысли использовать для нахождения функции распределения центрифугу. В следующем году совместно с Г. Ринде он сконструировал небольшую центрифугу, дающую ускорение, равное всего лишь 150 g (g — ускорение свободного падения), которая была названа им ультрацентрифугой. Прибор этот, естественно, оказался недостаточным для исследования золей, растворов белков и высокомолекулярных соединений. В 1925 г. был построен прибор с ускорением

[1] *Теодор Сведберг* (1884—1971) окончил Упсальский университет, с которым была связана почти вся его дальнейшая деятельность. Он был ассистентом, доцентом и с 1921 г. профессором физической химии университета. В 1909 г. вместе с Д. Стремгольмом он высказал идею о существовании радиоактивных изотопов. В 20—30-х гг. он сконструировал ряд ультрацентрифуг и с их помощью вел определения молекулярных масс высокомолекулярных соединений. Т. Сведберг был иностранным членом Академии наук СССР (с 1966) и Нобелевским лауреатом. Ему принадлежат также исследования по радиоактивности и радиационной химии.

00 000 g, в 1931—1933 гг. ускорение уже достигло от 200 000 до 00 000 g. Затем, уменьшив размеры ротора центрифуги до 36 мм, Т. Сведберг построил прибор (1933—1934) с ускорением до 500 000 g и, наконец, до 900 000 g. При попытках построить приборы с большим ускорением ротор взрывался.

Ультрацентрифуга Сведберга в различных видоизменениях в настоящее время стала важнейшим прибором для определения молекулярных масс высокомолекулярных соединений.

Успехи коллоидной химии и химии высокополимерных веществ в текущем столетии тесно связаны с широким практическим приложением соответствующих исследований. Успехи химии высокополимеров общеизвестны. Достижения же коллоидной химии и вообще химии дисперсных систем нашли широкое применение во многих важнейших областях промышленности, в частности в строительной, текстильной, пищевой, красильной, бумажной, электронной и др.

ГЛАВА XXVII.

РАЗВИТИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ВАЖНЕЙШИЕ ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ БИОХИМИИ

Биологическая химия — сравнительно молодая наука. Своими корнями она связана с физиологической химией, получившей развитие с конца XVIII в. под воздействием потребностей главным образом медицины и сельского хозяйства (химизм дыхания, проблемы питания и роста растений и т. д.).

С начала XIX в. среди ученых химиков и биологов возник интерес к составу и свойствам разнообразных веществ, содержащихся в живых организмах, и к химизму их обмена. Так, в 20-х гг. XIX в. Ю. Либих и Ф. Велер изучали мочевину и ее превращения, а несколько ранее Ф. В. Сертюрнер открыл растительные основания, названные в дальнейшем алкалоидами. В эти же годы М. Э. Шеврель установил состав жиров и открыл высшие жирные кислоты.

Важнейшим объектом биологической химии являются белковые вещества. Содержание белков в животном организме в среднем составляет 45%, в растительных организмах их значительно меньше. До 60-х гг. XIX в. изучение белков, как и других веществ животного и растительного происхождения, проходило в рамках химико-аналитического периода. Работы по строению молекул белковых тел и по их синтезу получили развитие в основном в XX столетии.

Помимо белков, биологическая химия изучает и другие разнообразные вещества, содержащиеся в организмах животных и растений. Сюда относятся, в частности, нуклеиновые кислоты,

углеводы, липиды, ферменты, витамины, гормоны, а также и некоторые физиологически активные вещества, оказывающие воздействие на различные функции органов живых веществ, и прежде всего на обмен веществ.

Белки представляют собой соединения сложного состава и строения. Ф. Гофмейстер (1850—1922), известный своими исследованиями по коллоидной химии, указал в одном из докладов (1902), что молекула альбумина имеет эмпирический состав:

$$C_{450}H_{720}N_{116}S_6O_{114}$$

При расщеплении такого рода молекул образуются разнообразные продукты, изучение которых представляет одну из важных задач биохимии. Название «белки» связано с тем, что белковые вещества, содержащиеся в организмах, во многих отношениях оказались сходными с яичным белком. Изучение их состава началось еще в первые десятилетия XIX в., в то время общие представления о природе белков были еще весьма неопределенными. В 1838 г. Г. Н. Мульдер (1802—1880), преподаватель Медицинской школы в Роттердаме, высказал мысль, что ткани живых организмов состоят в основном из вещества, названного им протеином (πρωθέω — превалирую, *греч.*), с эмпирической формулой $C_{48}H_{31}N_{15}O_{12}$ (при C=6, O=8). Различие белков Г. Мульдер объяснял тем, что они состоят из различных количеств протеина и некоторых примесей, в частности серы и фосфора. Эту точку зрения сначала поддерживал и Ю. Либих, однако вскоре Н. Э. Лясковский, впоследствии профессор Московского университета, экспериментально опроверг мнение Г. Мульдера. В результате дальнейших исследований установилось представление о существовании множества разнообразных по составу белков.

Уже в первые десятилетия XIX в. в практику изучения белков вошел метод их гидролитического расщепления путем нагревания до 100 °С в кислых или щелочных растворах. При такой обработке белки расщепляются на пептиды и аминокислоты. Именно таким способом к концу XIX в. было получено 14 различных аминокислот. В 1907 г. это число возросло до 19, а к настоящему времени известно несколько десятков аминокислот, содержащихся в белках. Кроме этого, известно довольно много аминокислот, не содержащихся в белках.

По мере накопления данных об аминокислотном составе белков возникла проблема о том, каким способом аминокислоты в молекулах белков связаны друг с другом. Эта проблема разрабатывалась с 1888 г. профессором Харьковского университета А. Я. Данилевским (1838—1923), высказавшим предположение, что аминокислоты в белках связаны друг с другом за счет кислотно-амидных связей. Это предположение вскоре было подтверждено Э. Фишером, предпринявшим прямой синтез веществ (пептидов) из аминокислот. Полученные продукты Э. Фишер

назвал полипептидами (пептид — производное от пептон) (πεπτός — хорошо перевариваемый, *греч.*). Он осуществил синтез простейших полипептидов, получив, в частности, из двух молекул глицина (аминоуксусной кислоты) так называемый глицил-глицин $H_2N—CH_2—CO—NH—CH_2—COOH$, а также и несколько сложных полипептидов. Они содержат, например, остатки молекул восемнадцати аминокислот (1907). Э. Фишер показал, что связь между аминокислотами в полипептидах осуществляется через группировку —CO—NH—. Такая связь была названа им пептидной. Полученные им полипептиды, однако, отличались по важнейшим свойствам от белков.

Исследование свойств аминокислот показало, что это амфотерные соединения, содержащие как основную группу NH_2, так и кислотную карбоксильную группу. Многие аминокислоты оптически активны. В составе белков присутствуют лишь α-аминокислоты.

Основное значение работ ученых в 1900—1910 гг. состояло в установлении цепеобразной структуры молекул белков, состоящих из множества остатков аминокислот. То обстоятельство, что полученные синтетически полипептиды в ряде случаев оказались тождественными природным пептидам, полученным при неполном гидролитическом расщеплении белков, не могло не привести к выводу, что полипептиды могут рассматриваться в качестве фрагментов сложных белковых молекул. Из работ Э. Фишера также следовало, что белки представляют собой особый класс органических соединений.

Полученные Э. Фишером результаты, и особенно его пептидная теория строения белков, воодушевили многих ученых на дальнейшее изучение их структуры. Эти исследования с начала текущего столетия велись широким фронтом и касались не только изучения продуктов расщепления белков, но и попыток синтеза веществ, подобных белку, из аминокислот и пептонов. Появились также различные теории строения белковых молекул. Большое значение в этих исследованиях получили физико-химические методы, в частности определение молекулярных масс самих белков и продуктов их расщепления и синтетически полученных полипептидов.

В начале XX в. появилась дикетопиперазинная теория. Изучение продуктов гидролитического расщепления белков обнаружило среди продуктов расщепления вещества циклического строения. Так, в 1897 г. К. Риттхаузен обнаружил дикетопиперазин в составе белка пшеницы. Однако в то время было неясно, представляют ли дикетопиперазины фрагменты белковых молекул или же возможно образуются из продуктов гидролитического распада белков. Лишь в 1906—1909 гг. Э. Фишер с сотрудниками получил производные дикетопиперазинов среди продуктов гидролитического расщепления различных животных и растительных белков. В конце концов он пришел к выводу, что

дикетопиперазины принимают участие в образовании молекул белков. На основании собственных экспериментальных исследований к такому же выводу пришел в 1907 г. и Э. Абдергальтен (1877—1950).

Однако Э. Абдергальтену экспериментально не удалось получить моделей комплексов. Он не выделил и соединения из аминокислот с дикетопиперазинами.

Одновременно с теорией Абдергальтена были высказаны и другие соображения о структуре белков. Так, Пауль Каррер (1889—1971) допускал, что в структуре белковых молекул, помимо дикетопиперазинов, принимают участие и другие циклические группировки. П. Каррер синтезировал несколько соединений, содержащих различные циклы, которые при действии кислот гидролитически расщеплялись с образованием аминокислот. Но ему не удалось синтетически получить соединения циклического строения, состоящие из аминокислот.

Несмотря на такие неудачи, идея циклического строения белков еще долгое время привлекала к себе внимание исследователей, предлагавших различные модели фрагментов белковых молекул. Так как такие модели не удавалось подтвердить экспериментально, уже в 40-х гг. текущего столетия дикетопиперазинная теория была оставлена.

Реальные успехи в выяснении строения белков и их синтез были достигнуты в послевоенные годы. Это было связано прежде всего с привлечением новых физико-химических методов, в частности ультрацентрифуги Т. Сведберга, для определения молекулярных масс и в особенности хроматографии. Именно хроматографически удалось выделить в чистом виде индивидуальные вещества из гидролизатов белков, что было невозможно с помощью прежних методов разделения.

Крупные заслуги в установлении строения белков и в их частичном синтезе принадлежат кембриджскому профессору (Англия) Ф. Сенгеру (1918). С 1945 г. он начал свои известные исследования гормона поджелудочной железы — инсулина. Молекулярная масса инсулина оказалась сравнительно небольшой — около 12 000. Было известно, что молекула инсулина состоит из двух полипептидных цепочек различной длины, связанных друг с другом дисульфидным мостиком.

Ф. Сенгер разработал остроумный метод определения порядка чередования аминокислотных остатков в полипептидных цепочках инсулина. Действием на белок динитрофторбензола он динитрофенилировал аминогруппы аминокислот. Затем путем гидролитического расщепления белка ему удалось отделить N-концевую (содержащую свободную аминогруппу) динитрофениламинокислоту и идентифицировать ее. Таким же путем он отделял следующие в полипептидной цепочке аминокислоты друг за другом и тем самым установил их порядок расположения. Оказалось, что одна из цепочек молекулы инсулина (*A*) состоит

из остатков 21 аминокислоты с N-концевой кислотой — глицином. Вторая цепочка включала 30 аминокислотных остатков (1949).

В результате многолетнего исследования Ф. Сенгеру удалось к 1954 г. установить полную формулу строения инсулина. Этот выдающийся успех не только открыл возможность планомерного синтеза инсулина, но и указал путь для расшифровки структуры и, следовательно, синтеза других белковых молекул. Почти одновременно, в 1949 г., П. Эдман предложил подобный же метод изучения структуры белков путем последовательного отщепления аминокислотных остатков. Он обрабатывал белок фенилизотиоцианатом, образующим с свободными аминогруппами производные тиомочевины. Действуя затем на такой обработанный белок соляной кислотой в нитрометане, он отщеплял друг за другом концевые аминокислоты.

Позднее были предложены и другие способы установления последовательного расположения аминокислот в полипептидных цепочках белков. Один из перспективных методов был разработан М. М. Шемякиным (1908—1970) совместно с М. Н. Колосовым и Н. С. Вульфсоном. Метод основан на применении масс-спектрометрии (1968).

Попытки синтеза отдельных фрагментов молекулы инсулина начались еще в 50-х гг. Так, оригинальным оказался метод последовательного наращивания цепочек полипептидов на носителях. Некоторые затруднения представило введение в молекулу дисульфидного мостика в строго определенном положении. Синтез гормона окситоцина (гормон задней доли гипофиза), осуществленный американским химиком Винсент дю Виньо (1901), определил путь введения в молекулу дисульфидного мостика (1953).

Полный синтез инсулина был завершен в 1964 г. в результате достаточно напряженной работы трех групп исследователей, осуществивших синтез независимо друг от друга в различных странах. О трудностях синтеза можно судить по тому, что потребовалось провести в строго последовательном порядке около 220 реакций.

Успехи в установлении строения и частичном синтезе инсулина еще в 50-х гг. вызвали большой интерес ученых к изучению строения других белков. В частности, внимание химиков привлек фермент рибонуклеаза, обладающий в отличие от инсулина одноцепочечной структурой. Американские ученые К. Хирс, У. Стейн и С. Мур, основываясь на опыте Ф. Сенгера и других исследователей, определили в 1960 г. полную формулу рибонуклеазы. При этом эффективным оказался новый метод, так называемый «автоматический анализатор аминокислот», незадолго до этого разработанный У. Стейном, С. Муром и Д. Спекманом.

В дальнейшем (в 60—70-х гг.) были найдены структурные формулы и других белков. Применение при исследованиях новейших методов идентификации аминокислот и автоматических устройств значительно облегчило и ускорило выполнение опе-

раций. Установление структуры белков и даже их синтез еще далеко не означает, что задача искусственного получения «живой» материи уже почти решена. Однако, как говорит один из активнейших участников исследований в области биохимии — Дж. Кендрью (1917), «эта область науки развивается сейчас настолько интенсивно и всесторонне, что, без сомнения, мы скоро продвинемся вперед в понимании одной из центральных проблем биологии — взаимоотношений между структурой молекул, из которых построены живые клетки, и их биологической функцией»[1].

В клетках, составляющих живое вещество, содержатся особые высокомолекулярные нуклеиновые кислоты, связанные с белком, видимо, водородными связями. В течение последних десятилетий были изучены состав и строение нуклеиновых кислот и установлена их роль в биосинтезе белка. Ядра клеток содержат дезоксирибонуклеиновую кислоту (ДНК), анализ продуктов гидролитического расщепления которой показал, что это сложное вещество, содержащее *D*-дезоксирибозу, фосфорную кислоту и смесь веществ гетероциклической структуры — производных пурина — аденина и гуанина и производных пиримидина — тимина и цитозина. В плазме же клеток содержатся рибонуклеиновые кислоты (РНК), в составе которых обнаружены *D*-рибоза, фосфорная кислота и гетероциклы — аденин, гуанин, цитозин и урацил (вместо тимина).

D-Рибоза

D-Дезоксирибоза

Обе кислоты (ДНК и РНК) представляют собой двухзамещенные эфиры фосфорной кислоты, обладающие кислыми свойствами.

В процессе обмена веществ в живых клетках на молекулах ДНК происходит образование РНК, которая несет программную функцию и служит как бы матрицей для синтеза определенных белков, а также и биологических катализаторов — ферментов. Таким образом, обе кислоты играют важную роль в биохимическом синтезе.

[1] Цит. по кн.: Шамин А. Н. Развитие химии белка. М., 1966, с. 153.

Одним из старинных средств народной медицины, в особенности при лечении ран, была плесень, находимая знахарями в определенных местах. В XIX в. такое лечение плесенью считалось совершенно неприемлемым в официальной медицине. Между тем в 1871 г. английский хирург Дж. Листер (1827—1912) заметил, что плесень вызывает угнетенное состояние бактерий и даже поставил соответствующие опыты, но не довел их до конца. Известны и другие попытки, предпринимавшиеся в прошлом столетии, исследовать действие плесени на бактерии. В 1928 г. Александр Флеминг (1881—1951), работавший в качестве бактериолога в одной из лондонских больниц, обратил внимание, что колония стафилококков, выросшая на агаре, растворилась. А. Флеминг произвел проверочные опыты и убедился, что плесень содержит какое-то антибактериальное вещество, которое он назвал пенициллином (от лат. названия плесневого грибка — penicillium notatum). А. Флеминг также установил, что это антибактериальное вещество не является токсичным для лабораторных животных.

Это открытие после опубликования сообщения о нем встретило к себе подозрительное отношение даже со стороны коллег в больнице, где работал А. Флеминг. Прошло восемь лет, когда (1936) два английских врача-физиолога Г. Флори (1889) и Э. Чэйн (1906) в Оксфорде проверили результаты, полученные А. Флемингом, и подтвердили их.

Э. Чейн совместно с Г. Флори разработал методику выделения пенициллина из плесени, для чего потребовалось преодолеть значительные трудности. Им впервые был получен порошкообразный, очищенный продукт, пригодный для употребления. Этот метод был принят в промышленности и использовался до 1946 г. в США и в Англии.

Исследования Э. Чэйна и Г. Флори привели к выводу, что из концентрата среды, в которой культивировались грибки плесени, можно получить несколько видов пенициллинов. Их структура была выяснена в период 1946—1957 гг. в особенности благодаря исследованиям Доротти Г. Годкин (в лаборатории Р. Робинзона). Оказалось, что все пенициллины обладают сходным строением. Синтез пенициллинов в промышленности почти до начала 70-х гг. вели путем сочетания биосинтеза и химического синтеза.

Многие пенициллины, общее число которых достигает в настоящее время нескольких сотен, оказались эффективным средством для лечения инфекционных заболеваний, еще несколько десятилетий назад считавшихся почти неизлечимыми. Естественно, что это обстоятельство оказало большое влияние на развитие дальнейших поисков антибиотиков.

Еще в 1939 г. Р. Дюбо (1901) в США (Рокфеллеровский институт) сообщил о выделении антибиотика из Bacillius brevis.

Путем фракционирования из этого продукта были получены два антибиотика — тироцидин и грамицидин. В 1943 г. С. А. Ваксман (1888—1973) выделил из одного вида плесневого грибка стрептомицин. В 1948 г. Б. Даггар (1872—1956) открыл террамицин. В 1950 г. группа исследователей синтезировала тетрациклин и т. д.

Трудности, связанные с организацией промышленного синтеза всех этих антибиотических веществ, поставили перед химиками в качестве первоочередной задачи разработку методов их получения. Этим вопросом в 50—60-х гг. занимались ученые в разных странах, и особенно в СССР. В 1967 г. М. М. Шемякин и М. Колосов осуществили полный синтез (в 20 стадий!) тетрациклина.

Развитие химии антибиотических средств привело к полной революции в методах лечения разнообразных инфекционных, особенно эпидемических, заболеваний. Этим и объясняется, что интерес химиков к этой важной области не ослабевает и в настоящее время.

ГЛАВА XXVIII.

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ ЭПОХИ ИМПЕРИАЛИЗМА

На протяжении всей истории химии возможно констатировать существование тесной связи между научным развитием химии и производством. В различные исторические эпохи характер этих связей менялся соответственно уровню науки и состоянию производительных сил. С конца XIX в. связи между развитием химии и химическим производством приняли особые формы, характерные для наступившей эпохи империализма. Основной чертой империализма служит, как известно, концентрация и монополизация производства, образование национальных и международных трестов и концернов, устранивших конкуренцию между ранее существовавшими мелкими предприятиями; их слияние с банковским капиталом и в результате безраздельное господство в экономике капиталистического мира. В. И. Ленин в следующих словах характеризовал происшедшие изменения: «...превращение конкуренции в монополию представляет из себя одно из важнейших явлений — если не важнейшее — в экономике новейшего капитализма»[1].

Эти явления нашли свое отражение в развитии химической промышленности капиталистических стран.

Образованный в 1925 г. химический концерн в Германии «ИГ Фарбениндустри» вскоре стал в полном смысле «мировой державой», заключив картельные соглашения с ведущими европейскими и американскими трестами и компаниями.

[1] Ленин В. И. Полн. собр. соч., т. 27, с. 312.

Быстрый рост немецких и других химических монополий объясняется рядом причин. Отметим здесь в особенности некоторые стороны организации производства. Обращает на себя внимание прежде всего привлечение к решению технологических проблем высококвалифицированных химиков.

На химических производствах Германии число химиков и инженеров-химиков было необычно высоким. В 1900 г. на шести крупных заводах работало более 650 химиков, в то же время на соответствующих производствах Англии их было в 20 раз меньше. В 1911 г. немецкие заводы по производству красителей имели 1500 специалистов на 7000 рабочих.

Главная задача специалистов состояла в выполнении направленных исследований по синтезу новых веществ (красителей, фармацевтических средств и т. д.) либо в разработке наиболее рациональных и экономически выгодных технологических схем производства выпускаемых заводами материалов. Этим и объясняется постоянное обновление ассортимента продукции, особенно красителей. Помимо этого, химические тресты и картели, конечно, широко привлекали для исследований виднейших ученых.

ПРОБЛЕМЫ ОРГАНИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА КРАСИТЕЛЕЙ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Быстрый рост химических заводов с конца XIX в. объясняется прежде всего постоянным расширением ассортимента синтетических красителей и другой продукции. Освоив на рубеже XIX и XX вв. выпуск фуксина и других анилиновых красителей (ализарина и индиго), химические заводы многих стран вели постоянные исследования по синтезу новых красителей. Не всегда удавалось легко организовать эти производства. Так, например, оказалось необходимым решить вопросы с сырьем и различными химикатами, применявшимися в процессах промышленного синтеза. Еще в 90-х гг. XIX в. старый метод получения хлора (по Дикону) не мог обеспечить производство красителей дешевым газом. В 1897 г. Баденская анилиновая и содовая фабрика поэтому организовала получение электролитического хлора электролизом хлорида натрия.

Не менее важной была задача обеспечения производства серной кислотой. Камерная кислота, получавшаяся в 70—80 гг. XIX в., оказалась слишком дорогой. Между тем еще в 1875 г. Клеменс Винклер, известный открытием германия, разработал контактный метод получения кислоты. По этому методу стехиометрическую смесь оксида серы (IV) с кислородом пропускали при нагревании над контактом из мелкораздробленной платины, нанесенной на асбест. Производство контактной кислоты на Баденской фабрике было основано в 1886 г. Способ этот в даль-

нейшем усовершенствовали в 1915 г.: дорогостоящую платину после исследований Ф. Слима (1873—1924) и Г. Вольфа (1881—1937) заменили на оксиды ванадия.

Помимо хлора и серной кислоты, производство широкого ассортимента красителей требовало и других разнообразных химикатов, в особенности дешевой соды. Старый леблановский способ получения соды был единственным способом, применявшимся в производстве до 1870 г. В 1863 г. бельгийский химик Э. Сольвей (1838—1922) на основе открытой еще в 1811 г. (физиком и химиком О. Ж. Френелем) реакции хлорида натрия с гидрокарбонатом аммония разработал аммиачный способ производства соды, оказавшийся более дешевым и дающим более чистый продукт. Промышленное производство соды по этому методу началось в 1873 г. Каустическая сода (едкий натр) также стала производиться по новому методу — электролизом хлорида натрия. Получавшийся при этом хлор частично использовался для производства соляной кислоты.

Таким образом, производство красителей представляло собой «химический комбинат» целого ряда разнообразных цехов полупродуктов и различных химикатов, необходимых в технологических процессах. В. И. Ленин особо отмечал эту черту капиталистического производства: «Крайне важной особенностью капитализма, достигшего высшей ступени развития, является так называемая комбинация, т. е. соединение в одном предприятии разных отраслей промышленности, представляющих собой либо последовательные ступени обработки сырья... либо играющих вспомогательную роль одна по отношению к другой» [1].

Синтезам многочисленных красителей различных классов посвящены специальные обширные труды, и здесь нет никакой возможности излагать историю этой проблемы. Упомянем лишь об одном открытии, а именно синтезе нового кубового красителя, введение которого, в сущности, положило конец знаменитому индиго, считавшемуся в течение тысячелетий одним из лучших по красоте красителем.

В 1901 г. химик, сотрудник Баденской анилиновой и содовой фабрики Рене Бон (1862—1922), работавший в области ализариновых красителей, изучал основное вещество для получения ализарина—антрахинон. В процессе работы он предположил, что комбинацией аминов с производными антрахинона можно получить супериндиго, т. е. краситель, превосходящий индиго по качеству. Ему удалось из β-аминоантрахинона получить вещество индантрен (комбинация из названий «индиго» и «антрахинон»). Изменяя условия реакции, Р. Бон получил красители различных оттенков. Строение индантрена было вскоре установлено Р. Шоллем (1865—1945):

---

[1] Ленин В. И. Полн. собр. соч., т. 27, с. 312.

Индантреновые красители производят и в настоящее время. Следует отметить также комплексные красители, например фталоцианины и т. д. С появлением синтетических тканей были синтезированы специальные красящие вещества для искусственного шелка, нейлона, капрона и т. д.

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА

В связи с потребностями текстильной промышленности (отделка, крашение тканей, ситцепечатание и т. д.) были синтезированы вспомогательные вещества, получившие в дальнейшем широкое применение в различных областях техники, например некаль — натриевая соль пропилированной нафтилсульфокислоты. В 1917 г. это вещество было получено химиком Баденской анилиновой фабрики Ф. Гюнтером (1877—1957). Помимо применения при окраске тканей, некаль (благодаря своим пенообразующим свойствам) используют для получения пористых камней и легкого (пористого) бетона. С его помощью получаются пористые резиновые и пластиковые изделия, а также образуется пена в противопожарных устройствах (пеногасителях) и т. д.

Синтетические моющие препараты, как известно, фактически вытеснили при стирке белья старые средства, в том числе мыло.

В 1917 г. проблему моющих средств пытались решить путем замены в мылах натуральных жиров искусственными. Были разработаны способы окисления парафинов с получением жирных кислот и алкоголей. В дальнейшем, однако, были найдены новые пути для синтеза эффективных моющих средств. Такими средствами оказались хлориды алкилсульфоновых кислот. Введение их в практику явилось следствием исследований, которые проводили одновременно в Англии, США и Германии в 30-х гг. текущего столетия. В Англии была получена алкилбензосульфокислота с длинной боковой цепью — гексадецилбензосульфокислота. В 1933—1934 гг. Е. Гюнтер с сотрудниками нашел способ получения из алкилбензолов с боковыми цепями, содержащими более восьми углеродов, сульфокислот или сульфонатов. В США в

1933 г. при одновременном сульфировании и хлорировании парафинов были получены сульфокислоты, дающие при омылении едкой щелочью сульфомыла — эффективные моющие средства.

ВОЗНИКНОВЕНИЕ ПРОИЗВОДСТВА СВЯЗАННОГО АЗОТА

С давних пор одно из важнейших соединений азота — селитру получали кустарным способом в селитряницах и применяли главным образом для изготовления черного пороха. Со времени И. Глаубера ее стали использовать в качестве минерального удобрения.

Начиная с середины XIX в. основным источником селитры была привозная чилийская селитра. Ввоз ее в Европу быстро возрастал и достиг к 1900 г. 1 432 000 т в год. Запасы чилийской селитры быстро истощались, и В. Крукс предсказывал истощение почв и в связи с этим наступление азотного голода. К началу текущего столетия проблема обеспечения сельского хозяйства и промышленности источниками азота привлекала особое внимание химиков. В 1898 г. А. Франк[1] вместе с инженером Н. Каро (1871—1935) предложил цианамидный способ связывания азота атмосферы. Используя открытый А. Муассаном в 1892 г. карбид кальция, А. Франк и Н. Каро обнаружили, что при высоких температурах это вещество присоединяет к себе азот с образованием цианамида кальция:

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$$

При действии водяного пара цианамид превращается в аммиак и известь. Этот способ нашел практическое применение.

Промышленное осуществление видоизмененного способа Г. Кавендиша принадлежит норвежцам Хр. Биркеланду (1867—1917) и С. Эйде (1866—1940), сконструировавшим в 1903 г. электрическую печь с дискообразной вольтовой дугой, через которую пропускалась смесь азота и кислорода (этот способ оказался экономически невыгодным).

В XIX в. ученые считали возможным осуществить и непосредственный синтез аммиака из элементов. Состав аммиака был установлен еще в 1785 г. К. Бертолле и в дальнейшем его сыном А. Бертолле (1808). На основе этих данных еще в 1795 г. Г. Гильдебрандт (1764—1816) поставил серию опытов по каталитическому синтезу аммиака, но не добился успеха. В середине XIX в. возникла теория, что аммиак может быть получен из элементов in statu nascendi. Но многочисленные эксперименты не привели к успеху, хотя и было заявлено несколько патентов на такого рода способы. В 1900 г. В. Оствальд пытался получить

[1] *Адольф Франк* (1834—1916) — химик, работавший в различных областях промышленности. Он усовершенствовал сахарное производство, был одним из основателей калийной промышленности, работал в целлюлозной промышленности и других областях.

патент на способ синтеза аммиака на железном катализаторе, но при проверке его способ был признан ошибочным. С 1904 г. начались опыты Ф. Габера[1] и Г. Оордта над равновесием образования и разложением аммиака. Аммиак получался пропусканием смеси исходных газов над раскаленным до 1000 °С железом. Оказалось, что равновесие наступает, когда образуется одна сотая доля процента аммиака. Работа Ф. Габера носила разведочный характер и была прервана в 1905 г. В этот же период Э. Перман и Г. А. Аткинсон в Англии пытались получить аммиак из элементов при 800—900 °С на железном катализаторе и утверждали, что им удалось получить аммиак таким путем первыми в мире.

В 1906—1907 гг. В. Нернст совместно с Ф. Иостом исследовали равновесие реакции синтеза аммиака под давлением от $4 \cdot 10^6$ до $7{,}5^6$ Па и при 700—1000 °С. Эти исследования составляли часть большой работы В. Нернста по равновесиям в связи с установлением тепловой теоремы. Он получил уравнение для расчета констант равновесия при различных температурах. Наибольшее количество аммиака (1,78 %) было выделено при 685 °С.

В 1907 г. Ф. Габер вернулся к прерванным исследованиям. В своих новых опытах он применял давление до $2 \cdot 10^7$ Па, температуры 500—600 °С, а также новые катализаторы — уран и осмий. Были внесены существенные усовершенствования в аппаратуру высокого давления, в частности он применил циркуляционный насос, обеспечивающий циклический круговорот газа и отделение продукта реакции без понижения давления в системе. В этих опытах Ф. Габеру удалось получить выход аммиака в 9—11 %, что открывало возможность создания промышленного синтеза. После этого Ф. Габер вступил в договорные отношения с Баденской анилиновой фабрикой и начал конструировать небольшую промышленную установку для получения аммиака.

Наибольшая заслуга в разработке промышленного способа синтеза аммиака принадлежит К. Бошу (1874—1940) — одному из химиков Баденской анилиновой фабрики, занимавшему руководящее положение в управлении производством. Он вместе с сотрудниками сконструировал и построил опытную печь, в которой процесс осуществлялся при давлении в $2 \cdot 10^7$ Па и при температурах 500—600 °С. В начале 1911 г. усовершенствованная печь давала ежедневно 25 кг аммиака, а в конце года — до 100 кг.

В конце 1912 г. была построена небольшая промышленная установка, на которой синтезировали до 10 000 кг аммиака еже-

[1] *Фриц Габер* (1868—1934) по окончании Берлинского университета был ассистентом в Высшей технической школе в Карлсруэ, где с 1908 г. стал профессором. С 1911 г. — директор Института физической химии (кайзера Вильгельма) в Далеме (Берлин). В годы первой мировой войны непосредственно участвовал в военно-промышленных организациях Германии и в переводе промышленности на военные рельсы. Был, в частности, инициатором применения на фронте отравляющих веществ. После войны активно работал над восстановлением промышленного потенциала Германии.

дневно. При этом водород получался в особом аппарате методом конверсии водяного газа, азот — отгонкой из сжиженного на машине Линде воздуха. Полученный аммиак большей частью шел на изготовление сульфата аммония. К концу 1915 г. годовая продукция сульфата аммония составляла 150 000 т. Промышленное осуществление синтеза аммиака ознаменовало революцию в развитии химической промышленности. Связанный азот открыл широчайшие перспективы для получения различных азотсодержащих соединений, а сульфат аммония представлял собой готовое минеральное удобрение. Вскоре, однако, возник вопрос о производстве в качестве удобрений аммонийной и натриевой селитры, так как в некоторых случаях введение в почву сульфата оказывало вредное действие. Кроме того, в начале войны возникла потребность в получении больших количеств азотной кислоты для изготовления взрывчатых веществ.

Известно, что аммиак легко сгорает в азотную кислоту на платине. Эта реакция обычно приписывается В. Оствальду, но это неточно[1]. Впервые в промышленном масштабе окисление аммиака было осуществлено еще в 1906 г. на одном из заводов в Германии, причем исходным продуктом служил аммиак, который был выделен из аммиачной воды — отбросового продукта при коксовании угля. На Баденской анилиновой и содовой фабрике получение азотной кислоты этим путем было осуществлено в широком масштабе в 1915 г.

Через несколько лет варианты промышленного синтеза аммиака были осуществлены и в других странах. В 1918 г. Ж. Клод (1870—1938) во Франции и Луиджи Казале (1882—1927) в Италии начали производство аммиака в установках под давлением от $8 \cdot 10^7$ Па.

В СССР первая установка синтеза аммиака по способу Л. Казале была пущена на Чернореченском химическом заводе в г. Дзержинске 7 ноября 1927 г. — в день десятилетия Октябрьской революции.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЕ ПРЕПАРАТЫ

Наряду с синтезом разнообразных красителей ученые Германии и других стран проявляли большой интерес к синтезам веществ, обладающих физиологическим действием и лечебными свойствами. Одним из первых получивших применение веществ такого рода была салициловая кислота $C_6H_4(OH)COOH$, полученная впервые в виде натриевой соли Г. Кольбе в 1886 г. Салициловая кислота оказалась эффективным средством для лечения,

[1] В 1901 г. В. Оствальд обратился к руководству Баденской анилиновой фабрики с предложением запатентовать способ окисления аммиака на платине. Но специалисты фабрики указали ему, что этот способ был подробно описан еще в 1838 г. французским химиком и промышленником Фр. Кульманом (1803—1881), и на этом основании В. Оствальду было отказано в выдаче патента.

но вызывала побочное действие после приема. В 1889 г. химики завода Фр. Байера показали, что при действии на салицилат натрия ацетилхлорида образуется ацетилсалициловая кислота, выпущенная под названием «аспирин».

Ценным жаропонижающим средством оказался открытый Л. Кнорром в 1886 г. антипирин (фенилдиметилпиразолон), лечебное действие которого случайно открыли два студента. Производное антипирина — пирамидон (амидопирин или диметиламидоантипирин) был получен на красильной фабрике в Хёхсте Фр. Штольцем в 1893 г. А в 1887 г. О. Гинсбург нашел обезболивающее средство — фенацетин (параацетофенитидин).

В конце XIX в. и в начале текущего столетия поиски новых фармацевтических препаратов химиками разных стран, особенно анестезирующих, снотворных и других средств, стали более интенсивными. В частности, химические заводы интересовались мышьяковистыми препаратами из-за их высокой терапевтической активности.

Со времени Парацельса мышьяковые препараты применялись для лечения малокровия и кожных заболеваний, лихорадок и т. д. Естественно возникла идея создания эффективных препаратов такого рода. В 1902 г. в терапевтическую практику был введен атоксил (арсенат натрия). Позднее были получены и другие препараты, рекомендовавшиеся для лечения сонной болезни, вызываемой укусами мухи цеце (в Африке), малярии и сифилиса. Оказалось, однако, что эти препараты вызывали побочное действие (слепоту). Поэтому химические объединения Германии решили начать специальные исследования по синтезу подобных веществ высокой физиологической эффективности, но не оказывающих побочного действия. Эти работы были поручены химику и фармакологу П. Эрлиху[1], причем в его распоряжение была предоставлена специальная лаборатория во Франкфурте. После множества неудачных опытов он получил препарат «606», названный позднее сальварсаном:

HClNH$_2$ NH$_2$HCl
HO–⟨C$_6$H$_3$⟩–AS=AS–⟨C$_6$H$_3$⟩–OH

Соединение это по структуре аналогично диазокрасителям и содержит группу —As=As—, аналогичную диазогруппе. В 1912 г. П. Эрлих синтезировал еще более эффективный препарат —

[1] *Пауль Эрлих* (1854—1915) образование получил в нескольких университетах Германии и с 1878 г. работал врачом в Берлине, а с 1890 г. стал профессором Берлинского университета и Института Коха. С 1899 г. перешел в Институт экспериментальной терапии во Франкфурте и с 1906 г. был его директором. Тематика исследований П. Эрлиха разнообразна и посвящена химиотерапии различных болезней. Среди ряда синтетических исследований он в 1907 г. синтезировал сальварсан, положив начало основанной им химиотерапии.

18 Заказ № 4541

неосальварсан. Оба препарата были немедленно запатентованы Баденской анилиновой фабрикой, которая монопольно их производила в широком масштабе.

Более запутанной представляется история открытия сульфамидных препаратов. Еще в 1908 г. венский химик П. Гельмо описал в своей диссертации синтезированное им вещество парааминобензолсульфамид, впоследствии названный белым стрептоцидом или сульфаниламидом. Новым веществом немедленно заинтересовалась Баденская анилиновая фабрика. Уже в 1909 г. руководитель лаборатории фабрики Г. Гарлейн запатентовал сульфонамидный краситель (красного цвета). Исследования сульфонамидных красителей продолжались до 1913 г., когда выяснилось, что некоторые из них уничтожают болезнетворные бактерии. С этого времени внезапно прекратились всякие сообщения о дальнейших исследованиях. Только в 1932 г. химики концерна «ИГ Фарбениндустри» Ф. Митч и И. Кларер запатентовали оранжевый краситель под названием «пронтозил-красный» (красный стрептоцид). В 1935 г. руководящий химик этого концерна Г. Домагк (1895—1964) установил на основе опытов над животными, что пронтозил уничтожает стрептококки и стафилококки. Концерн ИГ, надеясь на большие прибыли от производства и продажи пронтозила и других сульфамидных препаратов, держал в секрете способы их изготовления. Но вскоре Е. Фурно в Пастеровском институте в Париже исследовал пронтозил и нашел, что он обладает меньшим бактерицидным действием по сравнению с сульфамиламидом, открытым еще в 1908 г. Таким образом, несмотря на стремление концерна ИГ сохранить монополию на производство сульфамидных препаратов, они стали уже с 1936 г. общим достоянием.

В начале XIX в. химики проявляли особый интерес к проблеме синтеза хинина, что видно из попыток его синтеза У. Перкиным. Однако до 30-х гг. строение этого препарата было изучено лишь частично, благодаря главным образом исследованиям П. Рабе (1869—1952). Работы по поискам заменителей хинина начали лаборатории ИГ с 20-х гг. Концерн в 1926 г. выпустил препарат плазмохин, а в 1930 г. — препарат атабрин, который был несколько позднее синтезирован оригинальным путем в СССР И. Л. Кнуньянцем (1906) и получил у нас широкое распространение под названием «акрихин». Полный синтез хинина был осуществлен лишь в 1944 г. учеными Р. Вудвартом (1917) и Е. Дерингом (1917).

Из анестезирующих средств для местного обезболивания с 1884 г. применялся кокаин. Строение его было установлено Р. Вильштетером (1873—1942) в 1898 г. В 1906 г. А. Эйнгорн (1857—1917) открыл, что эфиры аминооксибензойной кислоты обладают аналогичным кокаину действием. Новое соединение этого типа под названием «новокаин» широко применяется и в настоящее время. Снотворные средства являются производными барбитуровой кислоты $C_4H_4O_3N_2$, открытой еще в 1864 г. А. Байером. Диэтилбарбитуровая кислота, полученная Э. Фишером в 1903 г., известная под названием «веронал», используется в терапевтической практике, так же как и люминал (фенилэтилбарбитуровая кислота).

В дальнейшем, особенно после второй мировой войны, в терапевтическую практику вошло несколько сотен весьма эффективных лекарственных средств избирательного действия.

ВЗРЫВЧАТЫЕ И ОТРАВЛЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА

До середины XIX в. единственным взрывчатым веществом был черный порох, введенный в практику в XIV в. В 1846 г. Хр. Ф. Шенбейн (1799—1868) нашел, что при действии смеси азотной и серной кислот на хлопчатую вату получается взрывчатое вещество (нитроцеллюлоза), взрывающее от детонатора гремучей ртути. Это вещество оказалось непригодным для практического применения вследствие легкой воспламеняемости. В 1886 г. французский химик П. Виелль нашел, что если нитроцеллюлозу растворить в смеси спирта с эфиром и испарить растворитель, то получается желатинообразная масса (пироксилин), более устойчивая к взрыву, чем нитроцеллюлоза. Это и был первый бездымный порох.

В 1847 г. итальянский химик А. Собреро (1812—1888) действием азотной кислоты на глицерин получил сильно взрывчатую жидкость — нитроглицерин. В 1866 г. А. Б. Нобель (1833—1896) предложил смешивать нитроглицерин с кизельгуром и получил при этом продукт, менее чувствительный к удару и транспортабельный. Уже с 1867 г. эту смесь под названием «динамит» стала выпускать промышленность. Позднее, в 1875 г., заводы Нобеля стали производить смесь нитроцеллюлозы и нитроглицерина (гремучий студень). В Англии такую смесь с небольшой добавкой вазелина применяли под названием «кордит» в качестве бездымного пороха. В различных странах в качестве бризантного взрывчатого вещества использовали известную еще с 1771 г. пикриновую кислоту (тринитрофенол). Выпускали ее под названием «мелинит», «лиддит» и др.

Со времени первой мировой войны основное место среди взрывчатых нитропроизводных принадлежало тринитротолуолу (тротил, ТНТ и др.), применявшемуся для наполнения снарядов в смеси с нитратом аммония. Разнообразие взрывчатых веществ объясняется главным образом наличием соответствующих исходных материалов, которые дают при нитровании взрывчатые продукты. Обеспечение военных потребностей взрывчатыми веществами во время войн составляло главную задачу химических монополий.

Отравляющие вещества были введены в качестве средства нападения в 1915 г. по инициативе концерна химиков ИГ (Ф. Га-

бер). Вначале они применяли волновые газовые атаки (хлор, фосген). Позднее в снарядах использовали синильную кислоту, хлорпикрин и мышьяковистые чихательные вещества. Наконец, применялся метод заражения местности веществами нарывного действия — ипритом (дихлордиэтилсульфид) и льюизитом (смесь хлорвиниларсинов).

Гитлеровское командование намеревалось применять отравляющие вещества и во второй мировой войне, и химические заводы производили значительное количество иприта и других веществ. Вместе с тем продолжали интенсивные исследования по поискам новых типов отравляющих веществ нервно-паралитического действия. В числе новых веществ, синтезированных во время войны, надо назвать диизопропилфторфосфат (DFP-3), производившийся также в США и Англии.

После войны стали известны отравляющие вещества нервно-паралитического действия — табун, зарин и зоман, производные фосфиновых кислот:

$$(C_2H_5O)(N{\equiv}C)P(=O)N(CH_3)_2 \qquad CH_3P(=O)(OC_3H_7)F \qquad CH_3P(=O)(OC_6H_{13})F$$

табун　　　　зарин　　　　зоман

Названия этих веществ составлены из начальных букв фамилий химиков концерна ИГ, подобно тому как название льюизит дано было от имени американского химика А. Льюиса. Применение этих веществ во время второй мировой войны не состоялось из опасений гитлеровского командования ответного удара. После войны исследования по синтезу новых отравляющих веществ продолжаются.

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И НЕФТЕХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

В первые десятилетия текущего столетия сырье (ароматика) для производства красителей и других разнообразных химикатов получали в основном из каменноугольного дегтя. Так как эти ресурсы сырья были ограничены, в различных странах вели поиски новых источников исходных материалов для химических производств. С середины столетия основным источником ароматических углеводородов стала нефть.

В 1886 г. появился первый автомобиль с бензиновым мотором. Быстрое развитие этого вида транспорта, а также авиации привело к резкому повышению спроса на бензин. В значительной части этим и объясняется особый интерес к нефти, ее составу и возможным путям ее рациональной переработки. Еще в 70-х гг. XIX в. многие химики изучали нефть различных источников. В частности, важнейшие исследования были выполнены Д. И. Менделеевым, В. В. Марковниковым и другими русскими учеными. В последние десятилетия XIX в. нефть стали применять для получения светильного газа (использовали и для нагревания) путем пирогенетического разложения нефти. В 1875 г. А. А. Летний (1848—1884) — один из виднейших исследователей процесса пирогенетического разложения нефти — обнаружил, что при 300 °C тяжелые нефтяные остатки частично превращаются в более легкие продукты. Им же обнаружены в смоле, остающейся после пиролиза нефти, бензол, толуол, ксилолы, нафталин, антрацен и другие углеводороды. С конца 90-х гг. в лаборатории Н. Д. Зелинского пиролиз нефти изучали с точки зрения выхода ароматических углеводородов. В дальнейшем, особенно после Октябрьской революции, Н. Д. Зелинским и его сотрудниками был разработан метод каталитической дегидрогенизации циклоалканов (цикланов), входящих в состав кавказских нефтей. В качестве катализаторов применяли платину и палладий, нанесенные в высокодисперсном состоянии на активированный уголь. Таким образом, проблема источников ароматических соединений была у нас успешно решена. Соответствующие исследования вели и в других странах.

Промышленность и техника нуждались не только в ароматических соединениях. Уже во время первой мировой войны крайне обострилась проблема снабжения бензином, получавшимся в основном при дистилляции нефти. В связи с этим был разработан процесс крекинга нефти (to crash — разрушать, *англ.*), т. е. расщепления тяжелых углеводородов нефти на более легкие (гексан — октан), которые являются основными компонентами бензинов. Крекинг нефти в США был осуществлен в широком масштабе в годы первой мировой войны. В дальнейшем этот процесс подвергся существенным улучшениям и усовершенствованиям.

В определенных условиях крекинг нефти приводит к образованию, помимо бензинов, низших газообразных углеводородов, в частности алкенов (этилен, пропилен и др.). Эти углеводороды имеют огромное значение для получения в промышленном масштабе ценных материалов. Хорошо известно, что путем полимеризации из этилена образуется полиэтилен. При взаимодействии этилена с бензолом получается этилбензол, из которого отщеплением водорода выделяется стирол $C_6H_5{-}CH{=}CH_2$. Из стирола получается полимер — полистирол. Такие же возможности дает и переработка пропилена (полипропилен, изопропанол, кумол, фенол, капролактам и др.). Огромные возможности для промышленных синтезов разнообразных веществ представляют и ароматические соединения.

Развитие нефтехимического синтеза, начавшееся в 20-х гг.

текущего столетия, сделало гигантские успехи. Достаточно указать, что общеизвестные в настоящее время полимеры: искусственные волокна, пластмассы, моющие средства, совершенно неизвестные 30—40 лет назад, стали совершенно необходимыми и в быту, и в технике. Широкие возможности для синтезов разнообразных веществ и материалов представляют и природные горючие газы.

В течение первой мировой войны Германия испытывала недостаток горючего для автомобилей и авиации. В связи с этим химические монополии организовали исследования по получению синтетического моторного топлива из доступного сырья. Еще в 1908 г. русский химик Е. И. Орлов (1865—1944), пропуская оксид углерода (II) в смеси с водородом над катализатором (никель и палладий, нанесенные на кокс), получил этилен и высшие олефины при температуре около 100 °С. Немецкие химики Г. Фишер (1877—1947) и Х. Тропш (1889—1935) осуществили эту же реакцию в результате длительного исследования, начатого еще в 1923 г. Катализаторами служили оксиды железа и никеля с небольшой добавкой тория, нанесенные на носитель — кизельгур. Образование углеводородов C_6 и C_{10} шло при 200 °С и обычном давлении.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ КАУЧУКИ

Каучук стал известен в Европе сразу же после открытия Америки в конце XV в. Долгое время он не находил никакого применения. В 1770 г. Дж. Пристлей ввел применение каучука для стирания написанного на бумаге карандашом. Первое промышленное использование каучука относится к 1823 г., когда английский предприниматель Макинтош изобрел непромокаемую ткань (склеенные резиновым клеем два слоя ткани). Вулканизация сырого каучука была открыта Ч. Гудьером (США) в 1839 г., но в промышленном масштабе была осуществлена только в 1852 г.

Во второй половине XIX в. химики заинтересовались составом каучука. В 1860 г. Ч. К. Вильямс в результате сухой перегонки каучука получил изопрен $CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$. Он обнаружил, что на воздухе изопрен постепенно густеет и превращается в белую губчатую массу, которая при сжигании дает запах горелого каучука. В 1879 г. француз Г. Бушар (1842—1919) получил такой же результат при действии на изопрен соляной кислоты.

Видный английский химик В. А. Тильден (1842—1926) синтезировал в 1882 г. изопрен из скипидара пропусканием его паров через нагретую докрасна трубку. Он также превратил полученный продукт в каучукоподобную массу при действии соляной кислоты и хлористого нитрозила. Было установлено также, что при длительном хранении изопрена (в течение нескольких лет) он превращается в каучук.

К числу простейших соединений такого рода (диеновых, или двуэтиленовых) относится и бутадиен $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$, также образующий при полимеризации каучукоподобные продукты. В 1885 г. И. Л. Кондаков (1857—1931) показал, что производное бутадиена — диметилбутадиен (называвшийся тогда диизопропенилом) также может быть полимеризован в присутствии спиртового раствора щелочи в каучукоподобное вещество.

Строение натурального каучука начали изучать в текущем столетии. К. Гарриес (1866—1923) пришел к выводу, что каучук представляет собой полиизопрен. В 1926 г. Г. Штаудингер отнесил каучук к высокомолекулярным соединениям, состоящим из скелета углеродных цепочек длиной от 10 000 до 100 000 атомов. На основе этих представлений и развернулись исследования по полимеризации диолефинов. В Германии в 1909 г. Ф. Гофман (1866—1956) с сотрудниками в лаборатории фирмы «Ф. Байер» разработал метод термической полимеризации. В 1912 г. этим способом был получен из диметилбутилена так называемый метилкаучук, выпущенный в небольшом количестве фирмой. В 1911 г. К. Гарриес с сотрудниками нашел метод полимеризации диолефинов, применяя в качестве катализатора металлический натрий. В следующем году был разработан метод эмульсионной полимеризации олефинов. Одновременно в широком масштабе продолжали исследования по синтезу изопрена и бутадиена и их производных.

В 1913 г. цены на натуральный каучук на мировом рынке резко упали, и это значительно снизило интерес немецких химических фирм к дальнейшим поискам путей синтеза каучука.

Между тем в эти годы исследования по синтезу каучука развернулись в России. Еще в 60-х гг. XIX в. А. М. Бутлеров изучал взаимные переходы непредельных углеводородов. Это направление было развито одним из виднейших учеников А. М. Бутлерова — А. Е. Фаворским, начавшим свои исследования еще в 1881 г. В 1885 г. он опубликовал работу о способности кротонилена $CH_3CH_2C{\equiv}CH$ полимеризоваться, а также обнаружил, что ацетиленовые углеводороды могут взаимно превращаться в двуэтиленовые. Эти исследования получили большое значение в дальнейшем. Способность веществ полимеризоваться А. Е. Фаворский объяснял, исходя из положения, что полимеры представляют собой более устойчивые формы, чем исходные мономеры.

Основная заслуга в разработке промышленного метода получения синтетического каучука принадлежит ученику Фаворского — С. В. Лебедеву.

Сергей Васильевич Лебедев (1874—1934) родился в г. Люблине. По окончании Петербургского университета (1900) был членом комиссии по изучению рельсовой стали в Институте путей сообщения. С 1902 г. перешел в лабораторию А. Е. Фаворского в Петербургском университете. В 1916 г. занял кафедру химии в Военно-медицинской академии. После Октябрьской революции создал в университете лабораторию по химической переработке нефти и каменного угля.



Сергей Васильевич Лебедев (1874—1934)

Основным направлением исследований С. В. Лебедева было изучение процессов полимеризации непредельных углеводородов —рядов дивинила и аллена (1908). В 1910 г. он начал исследования полимеризации дивинила (1,3-бутадиена) термическим путем. В 1913 г. защитил магистерскую диссертацию «Исследования в области полимеризации двуэтиленовых углеводородов».

В годы первой мировой войны С. В. Лебедев работал над получением ароматических углеводородов из нефти и принял главное участие в организации завода пиролиза нефти для этой цели.

Исследования по синтезу каучука С. В. Лебедев развернул в 20-х гг. Одним из направлений этих исследований были поиски путей получения дивинила из спирта и нефти. В 1926 г. Высшим Советом народного хозяйства был объявлен конкурс на разработку способа получения синтетического каучука. С. В. Лебедев с небольшой группой сотрудников включился в работу. Им было доказано, что полимеризацией бутадиена в присутствии металлического натрия возможно получить продукт, близкий по свойствам к натуральному каучуку. В 1929 г. в Ленинградском университете была создана специальная лаборатория синтетического каучука, разрабатывавшая способ получения чистого бутадиена и условия его полимеризации. В следующем году в Ленинграде был основан опытный завод для синтеза синтетического каучука, и в мае 1930 г. здесь была получена первая тонна натрийбутадиенового каучука по методу Лебедева.

В 1931 г. в СССР впервые в мире началось промышленное производство синтетического каучука. Предварительно оказалось необходимым решить множество вопросов, в особенности связанных с очисткой мономера и с разработкой условий полимеризации.

Помимо С. В. Лебедева и группы его сотрудников, исследования по синтезу каучука в нашей стране вели и другие ученые: И. Л. Кондаков, Б. В. Бызов (1880—1934) — профессор Технологического института в Ленинграде. Исследования Б. В. Бызова начались в 1913 г. и касались в основном методов получения бутадиена и других диолефинов из газов, образующихся при пиролизе нефти. В 1927 г. он изучал полимеризацию бутадиена в присутствии некоторых органических веществ и трудился также над улучшением методов вулканизации каучука.

Работавший в резиновой промышленности И. И. Остромысленский (1880—1939) занимался с 1911 г. проблемой получения диолефиновых углеводородов из различных исходных продуктов и предложил новый метод получения дивинила из этилового спирта и ацетальдегида. Он изучал также вопросы полимеризации диолефинов в присутствии органических оснований. Эти

методы полимеризации олефинов легли в основу производства в США синтетического каучука (1942). Таким образом, советским ученым принадлежит ведущая роль в исследованиях различных вопросов, связанных с созданием производства натрийбутадиенового каучука.

Промышленное производство синтетического каучука в капиталистических странах началось значительно позднее. Пришлось преодолеть значительные трудности при разработке метода получения бутадиена (из ацетилена) и других мономеров. После длительных опытов в 1930 г. в Германии было организовано в полузаводском масштабе производство каучука БУНА (от начальных слогов названий «бутадиен» и «натрий»), выпускавшегося с различными показателями вязкости и степени полимеризации, что отразилось на названиях марок с прибавлением различных чисел (например, БУНА-85, БУНА-115 и т. д.). Химики концерна ИГ усиленно работали над повышением качества выпускавшегося каучука и ввели в процесс эмульсионную полимеризацию. В конце 1931 г. они выпустили каучук БУНА-С (продукт совместной полимеризации бутадиена с 30% стирола). В дальнейшем содержание стирола как сополимера было увеличено. Производство каучука БУНА-С получило особенно большой размах в годы второй мировой войны.

В США и Англии резиновая промышленность до начала 40-х гг. базировалась на натуральном каучуке. Исследования по разработке путей синтеза каучука велись здесь и раньше. В 1931 г. химик фирмы Дюпон Ю. Ньюланд (1878—1936) с сотрудниками сообщил о своих исследованиях полимеризации ацетиленовых углеводородов. Речь шла прежде всего о полимеризации дивинилацетилена $CH_2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$ и винилацетилена. Другой химик фирмы Дюпон — В. Карозерс (1896—1937) получил действием HCl на винилацетилен хлоропрен $CH_2{=}CCl{-}CH{=}CH_2$.

Полимеризация (эмульсионная) этого полимера дает каучук с ценными техническими свойствами, названный неопреном, в особенности при введении сополимеров. Производство каучука типа БУНА-С было начато в США лишь в 1943 г. (марка — ГРС). Все же в США и Англии натуральный каучук и до сих пор широко применяется в резиновой промышленности.

В СССР уже в 1931 г. в лабораториях Института прикладной химии в Ленинграде и Московского университета (Н. Д. Зелинского) были изучены пути как получения хлоропрена, так и его полимеризации. Эти опыты оказались успешными.

Огромная работа, выполненная химиками и технологами разных стран в послевоенный период, ознаменовалась разработкой способов получения в промышленном масштабе большого числа типов синтетических каучуков (не менее 100). Многие из них, выпускаемые в настоящее время, по различным показателям далеко превосходят натуральные, в частности по устойчивости к

19 Заказ № 4541

кислотам и щелочам, термостойкости, устойчивости на износ и т. д. Введение синтетических каучуков вместо натурального стало одним из исторических достижений, ознаменовавших собой наступление современной научно-технической революции.

ПЛАСТМАССЫ И ВЫСОКОПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Искусственные синтетические материалы разнообразного назначения широко применяются в наше время в производстве и в быту и уже давно стали основными материалами, свойства которых во многих случаях перекрывают свойства их предшественников—материалов естественного происхождения. История открытия многих такого рода материалов обширна и достаточно запутана. Крупные принципиальные открытия в этой области обычно сопровождались множеством изобретений по улучшению качества и совершенствованию технологии производства таких материалов.

Наиболее старым и широко применявшимся в течение последнего столетия пластиком был целлулоид, появившийся в начале 70-х гг. XIX в. Это смесь нитроклетчатки с камфорой, спиртом и растительным маслом. Его существенным недостатком была легкая воспламеняемость. В 1907 г. этот недостаток был устранен заменой нитроклетчатки ацетилцеллюлозой. Несколько позднее целлюлоида появилась пластмасса галалит (1885) — роговидное белое вещество, получаемое из казеина при действии формальдегида. Промышленное производство галалита началось в 1890 г.

В 1872 г. А. Байер получил при нагревании смеси бензойного альдегида с фенолом в спиртовом растворе смолообразный продукт и нашел, что взаимодействие других альдегидов с фенолами дает подобные же материалы. На основе этой реакции многие изобретатели предлагали в конце XIX и в начале текущего столетия различные разновидности фенолформальдегидных пластмасс.

В 1907 г. бельгийский химик Л. Г. Бакеланд (1863—1944), работавший в США, организовал промышленное производство фенолальдегидных смол. Пластмасса на основе этих смол известна под названием «бакелита». Несколько позднее (1914) в России благодаря главным образом исследованиям Г. С. Петрова (1886—1958) в Химико-технологическом институте им. Д. И. Менделеева были разработаны типы пластмасс, получавшихся конденсацией фенолов с формальдегидом в присутствии сульфоароматических кислот. Пластмасса этого типа получила название «карболит». Фенолформальдегидные смолы дают также прозрачные пластики и могут применяться и в жидком виде для изготовления лаков и антикоррозионных покрытий.

В 1922 г. в США на основе главным образом исследований В. Карозерса началось промышленное производство глифталевых смол, получаемых поликонденсацией гликолей и глицерина с

фталевой кислотой $C_6H_4(COOH)_2$. Такие смолы с различными добавками нашли широкое применение в качестве электроизоляционных материалов и прочных лаков для покрытия автомобилей и других целей.

В 20-х гг. текущего столетия началось промышленное производство карбамидных смол. Вначале это были продукты полимеризации мочевины с формальдегидом. Первый патент на получение такой смолы, растворимой в органических растворителях, был взят в 1922 г. Баденской анилиновой и содовой фабрикой. Из такой смолы образуется, в частности, органическое стекло. В дальнейшем, помимо мочевины, для получения таких смол стали применять тиомочевину, дицианамид и меламин $(CN)_3 \cdot (NH_2)_3$. Перед второй мировой войной для получения пластиков стали применять винилхлориды, винилацетат, виниловый спирт, стирол, эфиры акриловой и метакриловой кислот и др.

Производство поливинилацетатных смол (из винилалкоголя и альдегидов) было начато в Германии в 1924 г., а через два года их стали получать в широком масштабе (завод в Хёхсте). В 1927 г. концерн ИГ организовал производство поливинилхлорида, а в 1930 г. было налажено производство полиэфиров акриловой кислоты. Позднее стал выпускаться и полистирол.

С 1936 г. английский концерн ИСИ, а вскоре затем и ИГ стали выпускать полиэтилен высокого давления. Исследователями-химиками обоих концернов было найдено, что этилен полимеризуется в присутствии катализаторов при высоких температурах и давлениях. В 1953 г. К. Циглер (1898—1973) разработал метод полимеризации этилена при низких давлениях с применением смешанных металлорганических катализаторов $Al(C_2H_5)_3$. В том же году итальянский химик Дж. Натта (1903) открыл способ получения полимеров олефинов упорядоченной структуры (изотактический полипропилен). Оба эти открытия стали основой для получения полиэтилена различной степени эластичности. В 1938 г. американская фирма Дюпон стала выпускать тефлон — продукт полимеризации тетрафторэтилена. Этот полимер обладает особенно высокой термической устойчивостью и стойкостью по отношению к кислотам и едким щелочам.

Таким образом, в течение нескольких десятилетий в производство и в быт прочно вошли многочисленные изделия из разнообразных высокополимерных материалов, существование которых в начале столетия было совершенно немыслимым.

ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Наряду с введением в практику синтетических смол и пластмасс огромное значение в настоящее время приобрели искусственные, а также синтетические волокна и ткани.

Исходным материалом для получения искусственных волокон с давних пор служила целлюлоза (хлопчатая вата содержит до

95% чистой целлюлозы). Нитрованием целлюлозы и растворением полученного продукта в смеси спирта с эфиром получается коллодий, образующий при испарении пленку. Во второй половине XIX в. было взято несколько патентов на получение нитей искусственного шелка из нитроцеллюлозы. В 1883 г. Д. В. Свэн получил при продавливании раствора нитроцеллюлозы через фильеры в воду шелковистые нити и нашел способ денитрации таких нитей обработкой их сульфидом аммония. Способ этот был применен Л. М. Беринго (1839—1924) для промышленного производства искусственного шелка.

В 1897 г. Г. Паули (впоследствии профессор в Вюрцбурге) получил искусственный шелк растворением целлюлозы в аммиачном растворе гидроксида меди и с регенерацией образовавшихся волокон серной кислотой. Несколько позднее английские химики Ч. Кросс (1855—1935) и Э. Бивен (1856—1921) нашли, что при действии щелочей в смеси с сероуглеродом целлюлоза растворяется, при этом выделяется вискоза (ксантогенат целлюлозы). Из этого раствора был получен искусственный вискозный шелк, производимый в широком масштабе в настоящее время. Были изобретены и другие виды искусственных волокон на основе целлюлозы. Так, еще в 1869 г. П. Шютценбергер (1829—1897) при действии уксусного ангидрида (при 180 °С) на целлюлозу получил ацетилцеллюлозу, которая применяется сейчас, например, для изготовления невоспламеняющихся кинопленок. Производство ацетатного шелка было начато концерном ИГ в 1929 г.

В текущем столетии, особенно начиная с 40-х гг., появились разнообразные синтетические волокна. Еще с конца 20-х гг. химические монополии США и Германии начали поиски новых синтетических материалов, пригодных для изготовления волокон.

В 1930 г. химик фирмы Дюпон В. Х. Карозерс нашел, что из растворов полиамидов с большими молекулярными массами можно получить волокна, обладающие исключительно высокой прочностью. В следующем году фирма Дюпон запатентовала волокно суперполиамид, полученное совместной полимеризацией адипиновой кислоты $(CH_2)_4 \cdot (COOH)_2$ и гексаметилендиамина $(CH_2)_6 \cdot (NH_2)_2$. Производство этого волокна, получившего название «нейлон», началось в 1936 г. В Англии подобного же типа волокно под названием «бринайлон» стало выпускаться по окончании второй мировой войны. В СССР производство нейлона (анидная смола) было освоено также в конце 40-х гг.

После длительных исследований концерн ИГ начал в 1938 г. выпуск синтетического волокна перлон, получаемого полимеризацией ε-капролактама $(CH_2)_5 \cdot CO \cdot NH$. Подобное же волокно под названием «капрон» стала выпускать промышленность СССР в послевоенные годы (синтезы И. Л. Кнуньянца и В. В. Коршака).

Во время второй мировой войны концерн ИГ производил синтетическое волокно из полиакрилнитрила. Вскоре после окончания войны это волокно под названием «орлон» стало выпускаться в США. У нас оно известно под названием «нитрон». Для обеспечения получения нити из полиакрилнитриловой смолы был найден особый растворитель — диметилформамид. Необходимо отметить полиэфирное волокно терилен, которое стали синтезировать в Англии еще с 1955 г. В США также вскоре было организовано производство этого волокна под названием «дакрон». Подобного же типа волокно лавсан из смолы полиэтилентерефталата производится и в СССР с начала 60-х гг. Звено цепи этого полимера имеет строение:

$$—CH_2—CH_2—OOC—C_6H_4—CO—O—$$

В последние годы на основе исследований, которые ведут ученые как в промышленных, так и в научных лабораториях, были разработаны и переданы в производство еще несколько видов синтетических смол для получения искусственных волокон.

Развитие химической промышленности в текущем столетии свидетельствует о мощном воздействии потребностей производства на развитие синтетической химии. Это отразилось на содержании соответствующих исследований и на формах организации науки. Значительная часть синтезов выполняется в специальных лабораториях, организованных промышленностью и играющих роль своего рода производственных цехов.

Совершенно иные задачи стоят перед советской химической наукой и химической промышленностью. Усилия химиков СССР и других социалистических стран направлены прежде всего на повышение благосостояния народа, на защиту завоеваний Великой Октябрьской социалистической революции от посягательств империалистических хищников, все еще мечтающих о реставрации капитализма в нашей стране и порабощении трудящихся социалистических стран.

ГЛАВА XXIX.

ХИМИЯ В СССР

ВЕЛИКАЯ ОКТЯБРЬСКАЯ СОЦИАЛИСТИЧЕСКАЯ РЕВОЛЮЦИЯ И РАЗВИТИЕ ХИМИИ В СССР

Октябрьская социалистическая революция ознаменовала наступление новой эры в развитии науки в нашей стране. Уже в 1918 г., через несколько месяцев после Октября, началась перестройка всей системы организации науки, связанная с переоценкой значимости традиционно сложившихся направлений научного исследования. В апреле 1918 г. В. И. Ленин в своем «Наброске плана научно-технических работ» призвал Академию наук к активному участию в работах по восстановлению разрушенной войной промышленности и экономическому подъему страны.

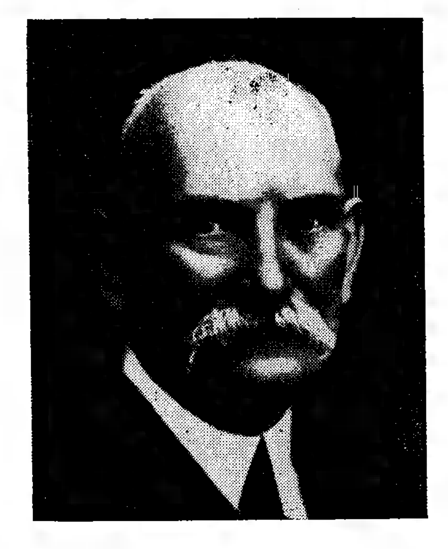
Несмотря на разруху и тяжелые условия работы, химики большинства университетов страны в 1918—1921 гг. не прерывали исследовательской деятельности. Одни продолжали работы, начатые еще в годы первой мировой войны, другие сразу же после революции включились в исследования, связанные с решением жизненно важных задач, возникших перед молодой Советской республикой.

Состояние исследований в области химии в эти годы получило отражение в работах III Менделеевского съезда, состоявшегося в мае 1922 г. в Петрограде. Среди 200 заслушанных съездом докладов многие посвящены проблемам физической химии, физико-химическому анализу, органическому синтезу, проблемам переработки минерального сырья и другим актуальным вопросам. В. Г. Хлопин сообщил съезду о разработке способа извлечения радия из остатков урановой руды и продемонстрировал ученым первый советский препарат радия, запаянный в трубку 1 декабря 1921 г.

В 1918 г. возникли и первые в стране специализированные исследовательские учреждения. Еще в начале первой мировой войны в Академии наук по инициативе В. И. Вернадского была организована Комиссия по изучению естественных производительных сил (КЕПС). В 1918 г. при поддержке Наркомпроса задачи комиссии были значительно расширены. С целью поставить изучение и использование природных богатств страны на научную основу КЕПС организовал в 1918 г. ряд институтов и среди них Институт физико-химического анализа и Институт по изучению платины и других благородных металлов. В то же время в системе ВСНХ возникли Государственный институт прикладной химии, Физико-химический институт (в дальнейшем имени Л. Я. Карпова), Институт химически чистых реактивов и др.

Владимир Иванович Вернадский (1863—1945)

Владимир Иванович Вернадский (1863—1945) — видный естествоиспытатель, один из основателей геохимии и биогеохимии. С 1890 г. — приват-доцент, а с 1898 по 1911 г. — профессор минералогии и кристаллографии Московского университета. С 1909 г. — академик. В 1919 г. основал Академию наук УССР и был первым ее президентом. Исследования В. И. Вернадского относятся к различным областям геохимии, биогеохимии и минералогии. Он организатор Радиевого института Академии наук СССР.



Николай Семенович Курнаков (1860—1941)

В годы восстановительного периода в области химии на первый план выдвинулось несколько важных направлений исследований, связанных с задачами экономического подъема страны. Большое значение, в частности, получили исследования по физико-химическому анализу в связи с изучением процессов солеобразования в естественных водоемах. Этот важный раздел химии был основан Н. С. Курнаковым на базе известных исследований А. Ле Шателье (1850—1936), Г. В. Розебума (1854—1907), Г. Таммана (1861—1938) и других ученых.

Николай Семенович Курнаков (1860—1941) до 1930 г. был преподавателем и профессором в различных учебных заведениях Петербурга. С 1913 г. — академик. Был одним из основателей КЕПС. В 1918 г. возглавил Институт физико-химического анализа, а в 1934 г. на базе этого института и Института по изучению платины и других благородных металлов организовал в Москве Институт общей и неорганической химии, носящий ныне его имя.

На основе начатых в 1898 г. исследований металлических сплавов Н. С. Курнаков в 1900 г. сформулировал основные положения физико-химического анализа и предложил классификацию диаграмм плавкости двойных металлических систем. В 1903 г. сконструировал самопишущий пирометр, чем значительно усовершенствовал термический анализ. В дальнейшем ввел понятие «дальтониды» (соединения постоянного состава, отвечающие на диаграммах «сингулярным точкам») и «бертоллиды» (соединения переменного состава).

После Октябрьской революции Н. С. Курнаков активно включился в исследования способов переработки и использования солевого сырья. Особое внимание было уделено рассолам залива Кара-Богаз-Гол. Вместе Г. Г. Уразовым[1], А. Г. Бергманом

---

[1] *Георгий Григорьевич Уразов* (1884—1957) — химик и металлург. С 1921 г. — профессор Политехнического института в Петрограде. Основная его деятельность протекала в Институте физико-химического анализа и в дальнейшем в Институте общей и неорганической химии. Исследования

(1897—1972), Н. Н. Ефремовым (1866—1947) и др. выполнил много анализов рассолов и осадков солей различных источников.

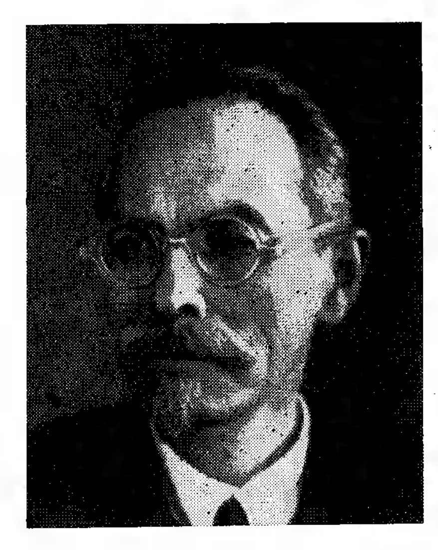
Большое научное и практическое значение получили работы по изучению платины и других благородных металлов под руководством Л. А. Чугаева [1]. С начала XX в. интерес к платиновым металлам значительно возрос в связи с применением этих металлов в качестве катализаторов. Россия была крупным поставщиком платины на мировом рынке. Поэтому упадок платиновой промышленности в годы разрухи поставил перед молодой Советской республикой проблему восстановления добычи и аффинажа платины и изучения химии платиновых металлов. Коллектив института развернул исследования по химии комплексных соединений платиновых металлов.

Из других важнейших направлений исследований, получивших развитие в первые годы после Октябрьской революции, следует сказать о радиохимии. Русские ученые с начала текущего столетия проявляли большой интерес к работам по радиоактивности и поискам природных источников радия. В начале столетия были открыты ферганские урано-ванадиевые руды, эксплуатировавшиеся «Ферганским обществом для добычи редких металлов». Концентраты урана и ванадия, получаемые компанией, вывозили за границу, остатки же после переработки руды постепенно накапливались. Компания намеревалась вывезти их в Англию.

Летом 1918 г. ВСНХ поручил Академии наук изучить возможность выделения радия из этих остатков, реквизированных у компании. Эта задача после преодоления трудностей, связанных с гражданской войной, была успешно решена И. Я. Башиловым (1892—1953), тогда студентом Политехнического института, под руководством В. Г. Хлопина.

Виталий Григорьевич Хлопин (1890—1950) в годы первой мировой войны вел исследования по радиоактивности в Радиологической лаборатории КЕПС, а с 1922 г. перешел в только что основанный Радиевый институт Академии наук. С 1939 г. и до конца жизни он был директором этого института. В 1918 г. В. Г. Хлопин начал исследования по выделению радия из ферганской руды. В 1920 г. под его руководством был построен опытный завод (на Бондюжском заводе) и в следующем году были получены первые препараты радия. В. Г. Хлопин открыл закон распределения радиоактивного микрокомпонента между твердой и жидкой фазами и обосновал принцип соосаждения радия осадками различных солей. В. Г. Хлопин основал школу советских радиохимиков. В числе его учеников следует назвать Б. А. Никитина (1906—1952), И. Е. Старика (1902—1964) и др.

В 1923 г. химическая лаборатория Академии наук, основанная М. В. Ломоносовым, была расширена. В ее составе было создано отделение высоких температур и давлений. В 1924 г. она была реорганизована в Химический институт Академии наук. Число работников института тогда составляло всего пятнадцать человек.



Виталий Григорьевич Хлопин (1890—1950)

Г. Г. Уразова посвящены равновесиям в металлических сплавах. Им построены диаграммы тройных металлических и других систем (1929).

[1] *Лев Александрович Чугаев* (1873—1922) был с 1904 по 1908 г. профессором Московского высшего технического училища. С 1908 г. — заведующий кафедрой неорганической химии Петербургского университета. Первый период деятельности его был посвящен органической химии. В дальнейшем он занимался главным образом комплексными соединениями, а также аналитической химией. Ему принадлежит, в частности, открытие диметилглиоксима — реагента на ионы двухвалентного никеля (1905). Он основатель советской школы химиков в области исследования комплексных соединений.

КРАТКИЙ ОБЗОР ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ВИДНЕЙШИХ СОВЕТСКИХ ХИМИКОВ В ПЕРИОД СТАНОВЛЕНИЯ СОЦИАЛИСТИЧЕСКОЙ ИНДУСТРИИ

В первые годы после Октябрьской социалистической революции большинство видных химиков России активно включилось в исследования в новых условиях. С течением времени их деятельность еще более оживилась. Перед Советским государством возникла грандиозная перспектива строительства социалистической промышленности. Эта задача получила отражение в научной деятельности большинства химиков страны.

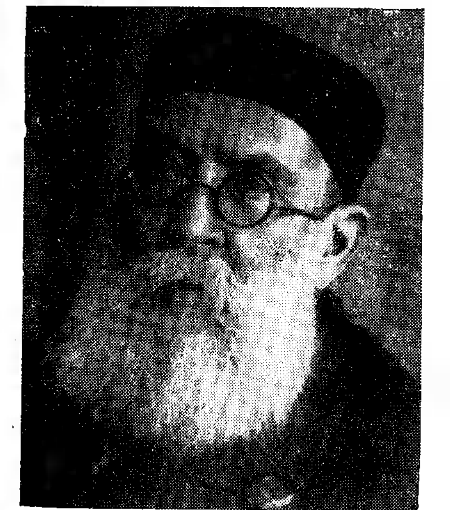
Еще в годы восстановительного периода была поставлена задача построить несколько крупных химических комбинатов. В 1927 г., к десятилетию Октябрьской революции, на Чернореченском химическом заводе (Дзержинск) закончилось строительство первой в стране установки для получения синтетического аммиака по способу Казале. Одновременно на Соликамском калийном комбинате строители заложили первую шахту для добычи калийных минералов. Вскоре было начато строительство крупных химических комбинатов в Донбассе, под Москвой и в других районах.

XV съезд ВКП(б) принял решение о составлении первого пятилетнего плана социалистического строительства. В процессе выполнения этого плана стало очевидным огромное значение создания мощной химической промышленности и вообще химизации народного хозяйства. В постановлении ЦК ВКП(б) о деятель-

ности Северного химического треста (1929) говорилось: «Ряд важнейших научных открытий в области химии сделал ее одним из основных факторов развития производительных сил народного хозяйства и источником новых средств материальной культуры, что ставит перед пролетарским государством задачу форсированного развития химизации страны и развития химической промышленности... Поэтому внимание всех партийных, советских, профессиональных организаций и всей советской общественности должно быть направлено на химизацию страны, на построение и развитие советской химической промышленности»[1].

В 1928 г. по инициативе ряда советских химиков был организован «Комитет по химизации народного хозяйства СССР». В 1929 г. началась реформа высшего, в том числе химического, образования в связи с потребностями обеспечения квалифицированными кадрами промышленности и науки. В условиях всеобщего внимания Коммунистической партии, Советского правительства и всего народа протекала в эти годы научная деятельность виднейших представителей русских химических школ.

В развитии химии в нашей стране с конца прошлого столетия, как, впрочем, и в других странах, ведущее место занимали исследования по органической химии. В дореволюционной России имелось несколько крупных химических школ (в Петербурге, Москве, Казани и других центрах). Деятельность представителей этих школ в советское время ознаменовалась крупнейшими достижениями.



Алексей Евграфович Фаворский (1860—1945)

Одним из руководителей научной школы химиков-органиков был *Алексей Евграфович Фаворский* (1860—1945). Экспериментальную работу он начал еще в студенческие годы в лаборатории А. М. Бутлерова. Основным направлением исследований А. Е. Фаворского в дореволюционные годы было изучение структуры различных соединений и дальнейшее совершенствование теории химического строения. Он изучал изомеризацию однозамещенных ацетиленовых углеводородов, изомеризацию циклических хлоркетонов. После защиты докторской диссертации в 1895 г. он стал профессором Петербургского университета.

[1] Постановление ЦК ВКП(б) о деятельности Северного химического треста. М., 1929, с. 3.

Наиболее плодотворный период научной деятельности А. Е. Фаворского начался после Октябрьской революции. Начиная с 1918 г. он вел исследования по изомерным превращениям ацетиленовых и двуэтиленовых углеводородов, а также изучал реакции одновременного окисления и восстановления. Эти работы, как оказалось в дальнейшем, получили большое значение, так как освещали пути синтеза различных мономеров для получения синтетического каучука. Способ получения натрийбутадиенового каучука был разработан учеником А. Е. Фаворского — С. В. Лебедевым. В годы первых пятилеток А. Е. Фаворский вел исследования во главе большой группы учеников (А. Е. Порай-Кошиц[1], И. Н. Назаров[2] и др.). В Ленинграде протекала деятельность и другого видного химика — В. Е. Тищенко[3].

Крупнейшей советской школой химиков является Московская школа, основанная Н. Д. Зелинским.

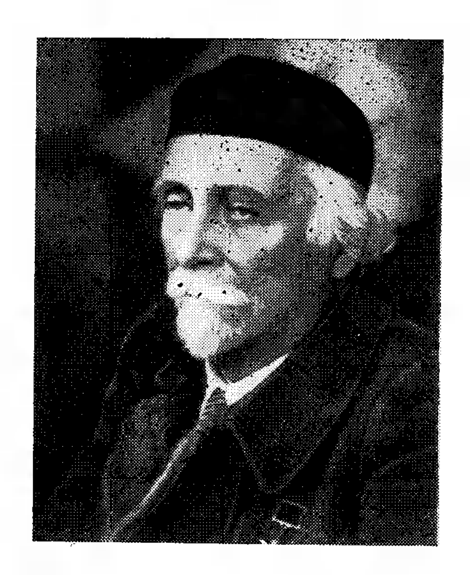
Николай Дмитриевич Зелинский (1861—1953) по окончании Новороссийского университета (Одесса) в 1884 г. работал некоторое время за границей у И. Вислиценуса и В. Мейера (1848—1897) в Геттингене. В 1891 г. защитил докторскую диссертацию, посвященную стереоизомерии предельных углеводородов. С 1893 г. Н. Д. Зелинский — профессор Московского университета, где он развил широкую научную деятельность, привлекая к исследованиям талантливую молодежь. Среди первых учеников Н. Д. Зелинского были Н. А. Шилов и Л. А. Чугаев.

Основным направлением исследований Н. Д. Зелинского в Москве была химия алициклических углеводородов — нефтенов (цикланов). Это направление было тесно связано с изучением состава нефтей и химией нефти и оказалось весьма плодотвор-

[1] *Александр Евгеньевич Порай-Кошиц* (1887—1949) был преподавателем Технологического института, с 1918 г. — профессор. В дальнейшем был одновременно заведующим лабораторией полупроводников и красителей в Институте органической химии Академии наук. Исследования его относятся к области ароматических соединений, в особенности полупродуктов и красителей. Он один из основателей анилинокрасочной промышленности, внес ряд усовершенствований в технологию производства красителей.

[2] *Иван Николаевич Назаров* (1906—1957). По окончании Московской сельскохозяйственной академии им. К. А. Тимирязева вел исследования в лаборатории А. Е. Фаворского в Институте органической химии Академии наук. С 1946 г. — профессор Института тонкой химической технологии. Важнейшие исследования посвящены химии ацетилена и его производных (винилацетилена). Он осуществил синтезы винилэтилкарбинолов и других соединений, на их основе синтезировал гетероциклические кетоны. Получил известное обезболивающее средство — промедол. Синтезировал ряд карбиноловых клеев.

[3] *Вячеслав Евгеньевич Тищенко* (1861—1941) работал с 1882 г. в лаборатории А. М. Бутлерова и был лекционным ассистентом Д. И. Менделеева. Исследовал превращения альдегидов, в частности их конденсацию. В дальнейшем, в советские годы, уделял основное внимание практически важной проблеме — добыче живицы подсочкой хвойных деревьев и изучал свойства канифоли и скипидаров. Был одним из активных деятелей Русского физико-химического общества. Ему принадлежит также заслуга первого биографа Д. И. Менделеева.



Николай Дмитриевич Зелинский (1861—1953)

ным. В 1911 г. Н. Д. Зеленский вместе с группой передовых профессоров покинул университет, протестуя против реакционных мероприятий царского министра Кассо. Н. Д. Зелинский переехал в Петербург, где продолжал исследования в лаборатории Министерства финансов. В годы первой мировой войны он получил мировую известность изобретением угольного противогаза.

Вернувшись после революции в Московский университет, Н. Д. Зелинский продолжал прерванные исследования. После Октябрьской социалистической революции начался наиболее плодотворный период его деятельности. В окружении большой группы учеников он принял активное участие в строительстве социалистической химической промышленности, особенно нефтяной и нефтехимической. Среди его учеников следует назвать С. С. Наметкина, А. Н. Несмеянова, Б. А. Казанского, А. А. Баландина, К. А. Кочешкова, А. П. Терентьева (1891—1970), Н. И. Шуйкина (1898—1968). Всего Н. Д. Зелинским было подготовлено несколько десятков крупных исследователей.

Научная деятельность академика Н. Д. Зелинского многогранна. Он одним из первых осуществил синтезы индивидуальных углеводородов нефтей. Первый синтетический нафтен, полученный им в 1895 г., был 1,3-диметилциклогексан. Он синтезировал также циклопропановые, циклобутановые, циклопентановые и другие углеводороды, в том числе с сопряженными двойными связями, а также бициклические углеводороды (спираны). Важнейшим направлением исследований Н. Д. Зелинского было изучение каталитических превращений углеводородов. Ему удалось найти эффективные катализаторы, обеспечивающие избирательность реакций дегидрогенизации. В частности, Н. Д. Зелинский применял платину и палладий, нанесенные на активированный уголь. В 1934 г. Н. Д. Зелинский совместно с Н. И. Шуйкиным открыл, что ароматические соединения могут быть получены каталитической дегидрогенизацией парафиновых углеводородов. Это направление в дальнейшем было развито Б. А. Казанским, А. Ф. Платэ и др. При дегидрогенизации низших углеводородов были получены олефины (1949). Н. Д. Зелинскому также принадлежат исследования по химии гетероциклических соединений.

Учеником Н. Д. Зелинского был *Сергей Семенович Наметкин* (1876—1950). С начала текущего столетия он работал в лаборатории Н. Д. Зелинского и вел преподавательскую работу. После ухода из университета в 1911 г. был профессором Высших женских курсов, преобразованных в 1918 г. во Второй московский университет (позднее Институт тонкой химической технологии). С 1934 г. С. С. Наметкин работал заведующим лабораторией Государственного института нефти (ГИНИ), а в дальнейшем был директором Института горючих ископаемых. Первые исследования С. С. Наметкина были посвящены нитрованию парафиновых углеводородов. В дальнейшем он перешел к изучению превращений алициклических углеводородов. Он много работал по изучению состава нефти и горючих газов различных месторождений, вел исследования по обессериванию нефтей. Другие исследования С. С. Наметкина относятся к проблемам каталитического окислительного крекинга и каталитической ароматизации парафиновых углеводородов, к синтезам на основе нефтяного сырья. Ему принадлежат также исследования по получению моющих средств, душистых веществ и стимуляторов роста растений. Видными учениками Н. Д. Зелинского были Б. А. Казанский[1] и А. А. Баландин[2].

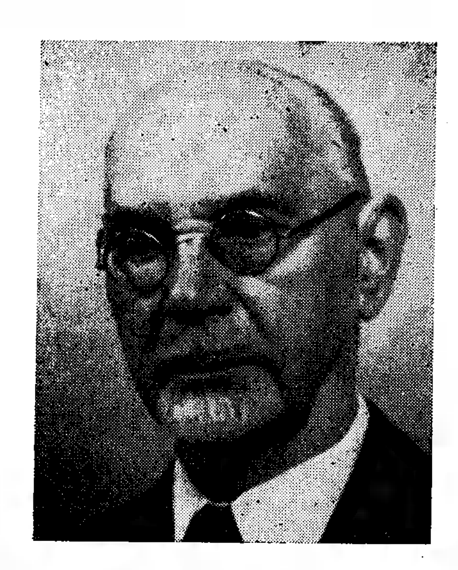
Среди других химиков, работавших в годы первых пятилеток, был *Алексей Евгеньевич Чичибабин* (1871—1945). С 1909 г. он был профессором Московского высшего технического училища. С 1928 г. — академик. Исследования А. Е. Чичибабина посвящены азотсодержащим гетероциклам. Ему принадлежит синтез производных пиридина конденсацией альдегидов и кетонов с аммиаком. Он получил α-аминопиридин и хинолин действием на пиридин амида натрия. А. Е. Чичибабин синтезировал некоторые алкалоиды и вещества растительного происхождения в связи с потребностями химико-фармацевтической промышленности.

К числу виднейших советских химиков-органиков принадлежит *Александр Ерминингельдович Арбузов* (1877—1967). По окончании Казанского университета он был ассистентом в Ново-Александрийском институте сельского хозяйства (ныне в Поль-

---

[1] *Борис Александрович Казанский* (1891—1968) по окончании Московского университета вел там же преподавательскую и научную работу. С 1935 г. — профессор университета и одновременно заведующий лабораторией каталитического синтеза Института органической химии Академии наук СССР. С 1954 г. — директор института. Он вел исследования по каталитическим превращениям углеводородов, осуществил ароматизацию парафиновых углеводородов на катализаторе Н. Д. Зелинского. В 1954 г. открыл, что парафиновые углеводороды с разветвленными цепями способны превращаться в алициклические.

[2] *Алексей Александрович Баландин* (1898—1967) работал в Московском университете и Институте органической химии Академии наук СССР. Деятельность А. А. Баландина посвящена органическому катализу. Крупным его успехом было создание мультиплетной теории катализа, получившей экспериментальные подтверждения на примерах гидрогенизации и дегидрогенизации углеводородов. Эта теория в своей основе сохранила значение и в наше время.



Александр Ермининге́льдович Арбузов
(1877—1967)

ской Народной Республике). В 1905 г. А. Е. Арбузов защитил магистерскую диссертацию, в которой была описана открытая им реакция эфиров фосфористой кислоты с галогеналкилами с образованием алкилфосфиновых кислот (перегруппировка Арбузова), и в следующем году стал профессором. В 1911 г. перешел в Казанский университет, где успешно продолжал исследования. После Октябрьской революции А. Е. Арбузов во главе созданной им школы химиков продолжал исследования в области синтезов и превращений фосфорорганических соединений, которые получили большое значение в народном хозяйстве страны. С 1942 г. А. Е. Арбузов — академик. Он возглавил Казанский филиал Академии наук СССР и ряд научных учреждений. А. Е. Арбузову принадлежат важные работы по истории отечественной химии. В настоящее время деятельность А. Е. Арбузова успешно продолжает его сын, академик Б. А. Арбузов.

Одним из видных химиков-органиков, исследования которых получили особое значение после Октябрьской революции, был *Владимир Михайлович Родионов* (1878—1954). Он получил образование в Дрезденской высшей технической школе и в Московском высшем техническом училище. С 1920 г. — профессор Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева, с 1943 г. — академик.

Деятельность В. М. Родионова была широкой и разносторонней. Он синтезировал множество соединений, относящихся к различным классам, — красителей, фармацевтических препаратов, душистых веществ и т. д. Ряд его исследований относится к области биохимии. Он разработал один из методов синтеза β-аминокислот, установил структуры нескольких алкалоидов и витаминов. В. М. Родионов принял участие в строительстве советской анилинокрасочной промышленности.

В первые десятилетия после Октябрьской революции продолжали свои исследования представители московской (марковниковской) школы химиков — Н. Я. Демьянов[1], Н. М. Кижнер[2] и др. В эти же годы следует отметить научную деятельность химиков, посвятивших свои исследования различным специальным проблемам органической химии. К их числу относится *Александр Павлович Орехов* (1881—1930). Химическое образование он получил в Гиссене. В 1928 г. стал заведующим отделом алкалоидов Научно-исследовательского фармацевтического института (НИФИ). Под его руководством было проведено систематическое обследование алкалоидсодержащей флоры СССР. Было изучено свыше 1500 растений, выделено свыше 100 алкалоидов и установлено их физиологическое действие. А. П. Орехов разработал промышленные методы получения ряда алкалоидов, применяющихся в лечебной практике. Учеником А. П. Орехова является С. Ю. Юнусов, работающий в Ташкенте.

Павел Полиевктович Шорыгин (1881—1939) с 1925 г. был профессором Химико-технологического института им. Д. И. Менделеева. С 1931 г. был научным руководителем Института искусственного волокна. В начальный период научной деятельности П. П. Шорыгин вел исследования в области органического синтеза. С 1924 г. главным направлением его работ была химия целлюлозы. Он изучал структуру целлюлозы и эфиров целлюлозы в связи с потребностями промышленности синтетических волокон и целлюлозно-бумажного производства.

В области химии красителей получили значение исследования профессора Химико-технологического института им. Д. И. Менделеева Н. Н. Ворожцова (1881—1941). Работы по магнийорганическому синтезу имели известность профессора Саратовского университета В. В. Челинцева (1877—1947).

Крупным деятелем среди ученых, которые занимались химией красителей, был почетный академик *Михаил Александрович Ильинский* (1856—1941). Окончив Берлинскую высшую техническую школу (1882), он работал ассистентом у К. Либермана, а затем в промышленности России и Германии. В 1914 г. он был интернирован в Германии, а в 1916 г. бежал в Россию, где стал работать в анилинокрасочной промышленности и вести преподавательскую работу. С 1925 г. был научным руководителем Института полупродуктов и красителей в Москве и разработал ряд технологических схем производства ализариновых красителей.

---

[1] *Н. Я. Демьянов* (1861—1938) с 1886 г. начал работать в Петровской сельскохозяйственной академии, где с 1894 г. и до конца жизни был профессором. Первые его исследования посвящены нитрованию этиленовых углеводородов. В дальнейшем он изучал изомеризацию алициклических углеводородов, получил ряд производных триметилена. В советские годы уделял главное внимание проблемам агрономической химии.

[2] *Н. М. Кижнер* (1863—1935) с 1901 г. — профессор Томского политехнического института, а после вынужденного ухода оттуда (1906) был профессором Народного университета им. Шанявского в Москве. С 1934 г. — научный руководитель Исследовательского института Анилтреста. Работал в области химии углеводородов, получил из бензола метилциклопентан, изучал изомеризацию и ароматизацию алициклических углеводородов, превращения азотистых соединений и т. д. Ему принадлежат также методы получения различных красителей в производстве.

В 1911 г. разработал метод суспензионного крашения, получивший практическое значение.

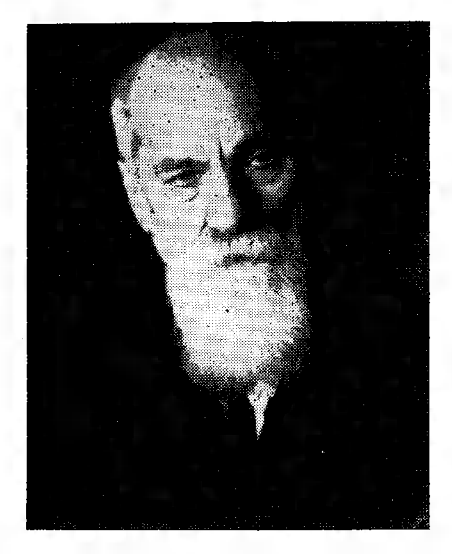
Следует отметить также крупные заслуги В. А. Измаильского (1885—1970) в становлении и развитии советской анилокрасочной промышленности.

Видным физикохимиком в годы восстановительного периода был *Николай Александрович Шилов* (1872—1930). По окончании Московского университета вел там же исследования, а с 1901—1903 гг. работал в лаборатории В. Оствальда в Лейпциге под руководством Т. Д. Лютера (1868—1945). Здесь он получил экспериментальный материал для магистерской диссертации «О сопряженных реакциях окисления» (1905). В дальнейшем Н. А. Шилов был профессором Московского высшего технического училища и Коммерческого института (ныне Институт народного хозяйства им. Г. В. Плеханова). В годы Советской власти он вместе с сотрудниками выполнял крупные работы по адсорбции, динамической активности сорбентов и по теории сорбции. Н. А. Шилов основал крупную школу физикохимиков и неоргаников (М. М. Дубинин, Б. В. Некрасов, К. В. Чмутов, К. В. Астахов, Н. М. Ронжина и др.). Одним из виднейших физикохимиков этого периода был также *Лев Владимирович Писаржевский* (1874—1938). С 1904 г. — профессор Юрьевского (Тартуского) университета, затем Киевского политехнического института, откуда ушел в 1911 г., протестуя против реакционных мероприятий царского правительства. С 1913 г. стал профессором Днепропетровского (тогда Екатеринославского) горного института и университета.

Л. В. Писаржевский получил известность своими исследованиями и в области электронной химии. С 1914 г. он изучал химические превращения с точки зрения представлений об электронной структуре атомов и высказал ряд положений об электронном механизме окислительно-восстановительных процессов. Получила известность также его теория гетерогенного катализа.

Большую роль в развитии исследований по биохимии играл *Алексей Николаевич Бах* (1857—1946). Революционер-народоволец, он был исключен из Киевского университета и в 1885 г. эмигрировал в Швейцарию, где и вел исследования в небольшой, устроенной им лаборатории. Вернулся на родину в 1917 г. и в следующем году организовал Центральную химическую лабораторию ВСНХ, вскоре преобразованную в Физико-химический институт имени Л. Я. Карпова (1879—1921). А. Н. Бах был директором этого института до начала войны. Научные работы А. Н. Баха посвящены процессам медленного окисления. Изучая (1885) процесс ассимиляции углекислого газа растениями, он объяснил образование сахара как результат сопряженной окислительно-восстановительной реакции за счет элементов воды. Окисление веществ кислородом, согласно А. Н. Баху, связано с присоединением к окисляемой молекуле двух атомов кислорода

с образованием пероксидов, обладающих бо́льшим окислительным потенциалом, чем молекулярный кислород. Эта теория, известная под названием «теория Баха—Энглера»[1], опровергла теорию медленного окисления Я. Вант-Гоффа, который объяснял процесс диссоциацией кислорода. А. Н. Баху принадлежат также исследования (выполненные в Москве) ферментативных физиологических процессов, А. Н. Бах известен также как крупнейший общественный деятель.



Алексей Николаевич Бах (1857—1946)

В развитии фотохимии крупные исследования были выполнены А. Н. Терениным (1896—1967) — профессором Ленинградского университета и академиком.

Одним из видных ученых организаторов социалистической химической промышленности был Э. В. Брицке (1887—1953). Ему принадлежат исследования по химии и технологии фосфорных удобрений и переработке природных солей. Он один из организаторов Института прикладной минералогии и Института удобрений[2].

Большие заслуги в создании в СССР промышленности оптического стекла принадлежат И. В. Гребенщикову (1887—1953). В 1933 г. он основал лабораторию силикатов, реорганизованную в 1948 г. в Институт силикатов. И. В. Гребенщикову принадлежат методы технологической обработки стекла, в частности его полирования (паста ГОИ). В Московском университете протекала деятельность видного физикохимика А. В. Раковского (1879—1941) — одного из основателей Института чистых химических реактивов. Физикохимик А. И. Рабинович (1893—1942), работавший в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова, получил известность своими трудами по устойчивости коллоидных систем. Профессор Химико-технологического института им. Д. И. Менделеева Н. П. Песков (1880—1940) — видный ученый в области коллоидной химии, основатель учения об агрегативной устойчивости коллоидных растворов. Профессор Московского

[1] *А. Энглер* (1884—1930) — немецкий ботаник, развивший перекисную теорию почти одновременно с А. Н. Бахом.

[2] Институт удобрений (ныне Институт удобрений и инсектофунгицидов) был основан в 1919 г. Его первым директором был минералог Я. В. Самойлов (1870—1925).

20 Заказ № 4541

университета А. В. Фрост (1906—1952) в особенности стал известен исследованиями по перераспределению водорода в углеводородах в связи с изучением механизма каталитического крекинга и др. А. В. Думанский (1880—1968) — профессор Воронежского сельскохозяйственного института, он выполнил крупные исследования по коллоидной химии.

Приведенный краткий обзор деятельности наиболее видных советских химиков, исследования которых получили развитие в предвоенный период, показывает, что в стране были ученые, способные решать актуальные вопросы, возникавшие в первый период социалистического строительства. Следует, однако, отметить, что для такой огромной страны, как СССР, этих сил ученых-химиков было далеко недостаточно, особенно в условиях реализации грандиозных планов социалистического строительства и задач химизации народного хозяйства.

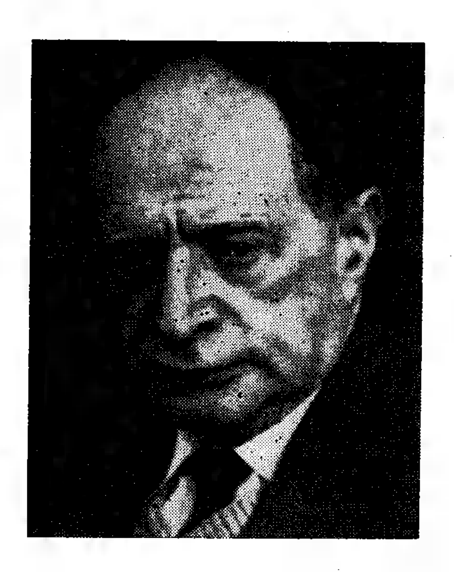
В связи с этим в 1929 г. Коммунистическая партия поставила задачу значительного расширения подготовки квалифицированных кадров для обеспечения строительства и эффективной работы крупнейших химических комбинатов по планам первых пятилеток. В 1929—1930 гг. была осуществлена реформа высшего образования. Было организовано несколько крупных технологических учебных заведений, в том числе для подготовки инженеров-химиков. Одновременно была утверждена аспирантура в Академии наук, ведомственных исследовательских учреждениях и в университетах. Реформа высшего образования дала богатые плоды. Уже перед началом Отечественной войны численность специалистов-химиков (производственников и исследователей) резко возрасла. В годы Отечественной войны химическая промышленность страны успешно справилась с труднейшими задачами обеспечения Советской Армии и народного хозяйства необходимыми химикатами. После окончания войны в развитии химии в нашей стране началась новая эпоха, характеризующаяся прежде всего расширением фронта научных исследований, всевозрастающим размахом научных поисков в наиболее актуальных для народного хозяйства страны областях науки. Это расширение научных исследований проходило на фоне быстрого развития социалистической индустрии, в особенности химической промышленности минеральных кислот, солей и удобрений и промышленности разнообразных синтетических материалов.

ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ВИДНЕЙШИХ ХИМИКОВ СССР В ПОСЛЕВОЕННЫЕ ГОДЫ

Развитие химии в СССР в послевоенные годы невозможно представить в историческом аспекте в виде краткого очерка. В исследованиях по химии в этот период приняли участие сотни видных ученых и тысячи рядовых исследователей. Их деятельность ознаменовалась многими открытиями в области неорганической, органической, физической химии, а также химии высокополимеров, биоорганической, радиационной и сверхчистых веществ.

После окончания Отечественной войны в стране были созданы новые крупные химические научные центры по главнейшим направлениям исследований: Институт физической химии, Институт элементоорганических соединений, Институт биоорганической химии и др. Быстрое развитие получили исследования по химии в институтах республиканских академий наук. В течение последних десятилетий успешно продолжались исследования в Институте химической физики Академии наук СССР под руководством Н. Н. Семенова, В. Н. Кондратьева, В. В. Воеводского (1917—1967), Н. Н. Эмануэля и др. Были сделаны важные открытия и получены новые экспериментальные данные, освещающие механизм элементарных и радикальных процессов, в связи с дальнейшим развитием теории разветвленных цепных процессов. В Институте физической химии, организованном в 1945 г. на базе Коллоидоэлектрохимического института (руководил до 1958 г. А. Н. Фрумкин, а затем В. И. Спицын), продолжались исследования по электрохимии, адсорбции и хроматографии, физикохимии дисперсных систем, строению твердых тел и другим проблемам.

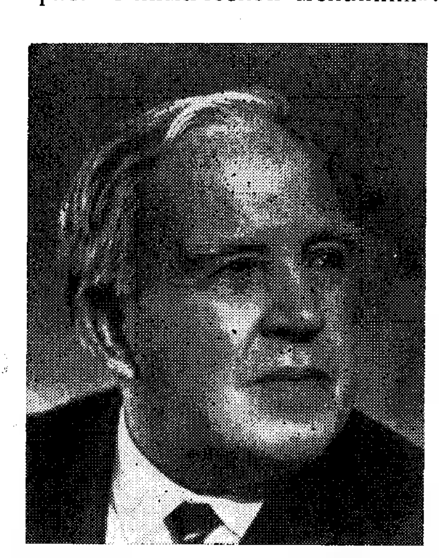
В 1958 г. был основан Институт электрохимии Академии наук СССР. Основатель института — Александр Наумович Фрумкин (1895—1978). Работы А. Н. Фрумкина в основном посвящены поверхностным явлениям и электрохимии. Он развил исследования двойного электрического слоя на границе металл—раствор и в связи с этим изучал адсорбцию ионов, показав, что электрическое поле оказывает влияние на адсорбцию. В 30-х гг. ученый перешел к изучению кинетики электрохимических процессов, вывел ряд закономерностей, объясняющих изменение электродного потенциала от двойного электрического слоя и природы ионов электролита. Результаты этих исследований нашли применение в различных областях народного хозяйства, особенно в промышленности источников тока, и легли в основу ряда современных методов анализа. В Коллоидоэлектрохимическом институте вели исследования и другие видные электрохимики во главе



Александр Наумович Фрумкин (1895—1978)

с В. А. Кистяковским: Н. А. Изгарышев (1884—1956), Г. В. Акимов (1901—1953). Здесь же продолжали работу в области теории катализа и кинетики гетерогенных процессов под руководством С. З. Рогинского (1900—1968). Следует отметить также исследования по теории адсорбции, структуре поверхностных слоев и по хроматографии, руководимые М. М. Дубининым и К. В. Чмутовым. Большое научное и практическое значение получили труды в области дисперсных систем и поверхностных явлений под руководством П. А. Ребиндера.

Петр Александрович Ребиндер (1898—1972) с 1929 г. был профессором Московского педагогического института им. К. Либкнехта и одновременно с 1934 г. вел исследования в Коллоидо-электрохимическом институте Академии наук СССР. С 1942 г. заведовал кафедрой коллоидной химии Московского университета. Основным направлением работ П. А. Ребиндера была химия дисперсных систем и поверхностных явлений. Вместе с большой группой сотрудников он изучал влияние адсорбционных слоев на свойства дисперсных материалов, явления смачивания, а также структурообразования. П. А. Ребиндеру принадлежит открытие эффекта понижения прочности твердых тел под влиянием среды (эффект Ребиндера) и разработка теории этого явления. Оно нашло себе применение при интенсификации различных технологических процессов — диспергирования, бурения твердых пород, обработки металлов резанием и т. д. Обширный комплекс исследований всех этих явлений получил название «физико-химической механики».



Петр Александрович Ребиндер (1898—1972)

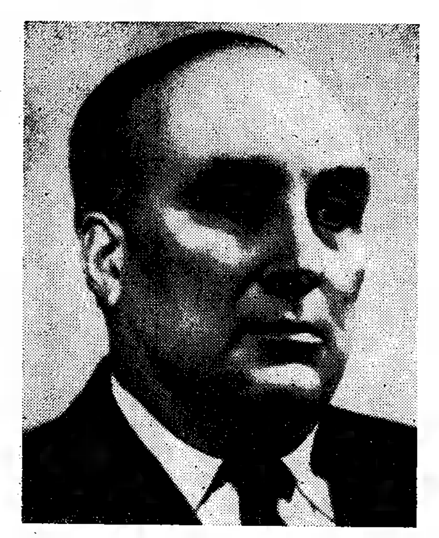
К числу видных физикохимиков принадлежал *Яков Кивович Сыркин* (1894—1974). С 1925 г. — профессор Ивановского политехнического института. В 1931—1952 гг. был заведующим отделом строения вещества в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова и одновременно профессором Института тонкой химической технологии. Им выполнены многочисленные исследования по термодинамике и кинетике реакций в растворах. Главным направлением его деятельности было изучение строения молекул и природы химической связи. Вместе с рядом сотрудников Я. К. Сыркин выполнил в этом направлении работы с применением новейших способов анализа — метода меченых атомов, изучение дипольных моментов и др.

Из других видных физикохимиков следует назвать И. И. Жукова (1880—1949), известного исследованиями по коллоидной химии, в особенности в области электрокинетических явлений. А. Ф. Капустинский (1906—1965) был профессором в Москве, Горьком и Казани, руководил научными работами в области металлургических процессов, а также термодинамики, энергии кристаллической решетки и других проблем. А. И. Бродский, директор Института физической химии Академии наук УССР, выполнил крупные исследования по изотопным обменным реакциям и изучению изотопного состава природных вод.

Научным центром по изучению неорганической химии остается Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова. Помимо традиционных исследований по физико-химическому анализу, солевым равновесиям и комплексным соединениям, здесь в послевоенные годы начали работы по химии отдельных элементов, а также разнообразных соединений. Химию комплексных соединений разрабатывали исследователи под руководством директора института (1941 г.) *Ильи Ильича Черняева* (1893—1966). Ученик Л. А. Чугаева, он работал после Октябрьской революции в институте по изучению платины и других благородных металлов. С 1934 г. был заведующим отделом Института общей и неорганической химии. Еще в 1926 г. при анализе комплексов двухвалентной платины открыл явление трансвлияния, объяснившее реакционную способность заместителей во внутренней сфере комплексов. И. И. Черняев и его сотрудники получили различные комплексные соединения платины и платиновых металлов.

Крупные заслуги в разработке физико-химического анализа, а также в исследованиях по радиохимии принадлежат А. В. Николаеву (Сибирское отделение Академии наук СССР). И. В. Тананаев известен своими трудами по неорганической химии, особенно химии фторидов и ферроцианидов. Профессору Московского университета А. В. Новоселовой принадлежат работы по химии соединений бериллия. Строение комплексных соединений изучал профессор Ленинградского технологического института А. А. Гринберг (1898—1966).

В развитии аналитической химии большие заслуги принадлежат *Александру Павловичу Виноградову* (1895—1975) — ученику и ближайшему сотруднику В. И. Вернадского. Основные исследования А. П. Виноградова посвящены биохимии и биогеохимии, в частности изучению распределения элементов в земной коре. В развитии современной аналитической химии много сделано И. П. Алимариным. В области физикохимии растворов и хроматографии следует отметить исследования Б. П. Никольского. Большое значение имеют работы С. И. Вольфковича и Н. М. Жаворонкова (директора Института общей и неоргани-



Александр Николаевич Несмеянов (р. 1899)

ческой химии им. Н. С. Курнакова).

В послевоенные годы в нашей стране получили быстрое развитие исследования по синтезу высокополимерных соединений и изучению механизма полимеризации. Одним из видных ученых в этой области был *Сергей Сергеевич Медведев* (1891—1970). Его научная деятельность протекала в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова. Он выдвинул теорию полимеризации на основе кинетики цепных процессов с участием свободных радикалов. С. С. Медведев изучал также механизм эмульсионной полимеризации и влияния радиации на ход полимеризации. *Валентин Алексеевич Каргин* (1907—1969) также работал в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова, а в послевоенные годы возглавил кафедру высокополимерных соединений Московского университета. Первые его работы посвящены коллоидной химии, но в послевоенные годы он целиком перешел к исследованиям по химии высокополимерных материалов. Большое значение для развития этой области получили работы В. А. Каргина по изучению структурно-механических свойств высокополимеров. Его труды привели к решению ряда технологических проблем производства пластических масс, каучуков и искусственных волокон. Он основал советскую школу физикохимиков-полимерщиков.

Практическое значение имели исследования С. Н. Ушакова (1893—1964) — химика-органика и технолога, работавшего в различных научных учреждениях. Он синтезировал и передал в производство несколько практически ценных высокополимерных соединений. Химии высокополимерных соединений посвятили свои исследования К. А. Андрианов, В. В. Коршак и др.

В области биоорганической химии важные работы были выполнены *Михаилом Михайловичем Шемякиным* (1908—1970). Он окончил Московский университет (1930) и вел исследования по органической и биологической химии, а также преподавал в Институте тонкой химической технологии. После избрания в Академию наук СССР он перешел в Институт органической химии (1958), а через несколько лет основал Институт биоорганической химии.

Основные исследования М. М. Шемякина посвящены химии природных и физиологически активных веществ, особенно химии



Михаил Михайлович Шемякин (1908—1970)

антибиотиков и витаминов. Им были разработаны синтезы хлорамфеникола, левомицетина, хлормицетина и др. М. М. Шемякин совместно с Ю. А. Овчинниковым изучал механизм ряда биохимических процессов, разработал методы исследования некоторых белковых молекул.

Среди советских биохимиков, научные труды которых получили развитие в послевоенные годы, следует назвать А. Н. Белозерского (1905—1972) — профессора Московского университета. Ему принадлежат исследования белков (нуклеиновых кислот). Он открыл наличие дезоксирибонуклеиновой кислоты в растениях, обнаружил специфические особенности структуры нуклеиновых кислот у различных бактерий. Широко известны работы А. Н. Энгельгардта по энергетическим и химическим функциям белков мышечной ткани.

В послевоенные годы советские ученые продолжали трудиться в области химии нефти и нефтехимического синтеза. Развитие получили исследования элементоорганических соединений, в особенности представителями многочисленной школы химиков, возглавляемой А. Н. Несмеяновым.

Александр Николаевич Несмеянов (1899) окончил в 1922 г. Московский университет и начал здесь же научную и преподавательскую деятельность. В 1934 г. организовал в университете лабораторию металлорганических соединений, а с 1935 г. заведовал лабораторией металлорганических соединений в Институте органической химии Академии наук СССР. В дальнейшем был ректором Московского университета и президентом Академии наук СССР (1951—1961).



Валентин Алексеевич Каргин (1907—1969)

В 1954 г. организовал Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР.

Основные исследования А. Н. Несмеянова относятся к области элементоорганических соединений. В 1929 г. он открыл диазометод получения ртутьорганических соединений и в дальнейшем с большим успехом применил этот метод при синтезе металлорганических соединений. Вместе с сотрудниками института были получены органические соединения многих металлов, изучены переходы от одних металлорганических соединений к другим, причем найдены пути для получения ранее неизвестных типов соединений (установлена связь между строением и реакционной способностью металлорганических соединений, в том числе таутомерных форм, и разъяснен механизм электрофильного замещения у насыщенного атома углерода), выполнены систематические исследования ферроцена и ценовых соединений. Основываясь на обширном экспериментальном материале, А. Н. Несмеянов сформулировал ряд положений, расширяющих классические основы теории химического строения.

В определенной связи с работами А. Н. Несмеянова протекает и научная деятельность К. А. Кочешкова — профессора Московского университета, а в дальнейшем заведующего лабораторией Института элементоорганических соединений. К. А. Кочешков предложил методы получения металлорганических соединений олова, свинца, таллия, сурьмы и других металлов. Кроме того, он осуществил реакции аминов, органических сернистых производных на основе элементоорганического синтеза. М. И. Кабачников синтезировал несколько препаратов, применяющихся в сельском хозяйстве в качестве инсектицидов, и исследовал таутомерные соединения.

Большие заслуги в развитии органической химии принадлежат профессору Горьковского университета Г. А. Разуваеву. Его труды относятся к различным проблемам органической химии, в частности к химии металлорганических соединений. Он изучал вытеснение металлов из металлорганических соединений водородом при высоких давлениях. Известны его работы по цепным радикальным реакциям.

Многообразна тематика исследований химика-органика И. Л. Кнуньянца. В Институте органической химии Академии наук СССР и в других лабораториях им выполнены работы по красителям (пиридиновым аналогам трифенилметанового ряда), по синтезам полупродуктов, витамина B_1 и других важнейших веществ. Им открыт метод введения фтора в органические соединения (реакция окисей углеводородов с фтороводородом), получены и изучены различные фторорганические соединения, осуществлены синтезы акрихина, капрона и др. Успешно развиваются исследования О. А. Реутова прежде всего в области металлорганических соединений. Он синтезировал металлорганические соединения мышьяка, сурьмы, олова, висмута и разработал теоретические представления о механизме образования этих веществ. О. А. Реутову принадлежат научные труды по бактерицидному действию металлорганических соединений (сильное дезинфецирующее средство — диоцид). В последние десятилетия он успешно изучает механизм электрофильного замещения у атома углерода методом изотопного обмена.

В области химии углеводородов известность получили работы А. Д. Петрова (1895—1964). Его исследования посвящены изучению углеводородного состава моторных топлив, а также химии кремнийорганических соединений.

Видным химиком-органиком и вместе с тем выдающимся организатором науки был Александр Васильевич Топчиев (1907—1962). Он был заведующим лабораторией и директором Института нефти Академии наук СССР. А. В. Топчиев изучал реакции нитрования, галогенирования и алкилирования углеводородов. В связи с этим он разработал каталитические процессы и предложил различные активирующие добавки. Некоторые работы А. В. Топчиева посвящены химии кремнийорганических соединений. В течение многих лет А. В. Топчиев был одним из руководителей Академии наук СССР.

Крупный азербайджанский нефтехимик Юсуф Гейдарович Мамедалиев (1905—1967) принадлежал к школе Н. Д. Зелинского. В течение многих лет Э. Г. Мамедалиев вел практически важные исследования состава нефтей и горючих газов Бакинского района, принял участие по внедрению прогрессивных методов при переработке нефти. В последние годы жизни был президентом Академии наук АзССР.

Узбекский химик А. С. Садыков в течение многих лет изучает содержание алкалоидов, органических кислот, углеводов в растениях Узбекистана. Им предложены способы получения и практического использования этих и других ценных веществ.

В годы послевоенных пятилеток исследования в области химических наук в нашей стране получили огромный размах. За это время сделано много крупных открытий, выполнено множество важнейших исследований, значительно расширивших наши представления о веществах и их превращениях. Фронт научных работ стал сплошным, они получили более глубокое и целенаправленное содержание.

Вместе со всем советским народом химики полноправно участвуют в построении материальной базы коммунистического общества, в выполнении благородной задачи — подъема благосостояния и культуры всего народа.

На протяжении всего исторического пути существовали тесные связи между развитием химической науки и производства, которые в различные эпохи видоизменялись в зависимости от уровня науки и производительных сил. В наши дни эти связи с особой наглядностью проявляются в создании огромного числа новых веществ, получающих большое практическое значение.

Современная химия в наиболее широком масштабе выполняет исследования по заказам практики.

Вместе с тем непрерывно продолжается и изучение важнейших вопросов и проблем общенаучного, теоретического значения. Такие проблемы возникают из потребностей самой науки, постоянно нуждающейся в обобщениях, в усовершенствовании познания закономерностей, управляющих химическими процессами. Новые достижения теоретической химии, касающиеся структуры, реакционной способности веществ, различных сторон химического процесса, обогащают экспериментальные исследования, открывая новые перспективы в осуществлении синтезов соединений с заданными свойствами для разнообразных целей.

В процессе развития химии наши отечественные ученые сделали много важных открытий. Основатель русской науки М. В. Ломоносов продемонстрировал величие русского гения в борьбе с отсталыми научными идеями и традициями. Имена русских ученых Т. Е. Ловица, Г. И. Гесса, Н. Н. Зинина, А. А. Воскресенского, А. М. Бутлерова, Д. И. Менделеева, В. В. Марковникова и многих других известны каждому химику мира. Однако в царской России возможности для широких исследований были весьма ограниченными. В ряде случаев ученым приходилось преодолевать серьезные препятствия в постановке исследований и в практической реализации своих открытий.

Победа Октябрьской социалистической революции ознаменовала наступление новой эры в развитии науки в нашей стране. Через несколько месяцев после Октября в стране были организованы научные учреждения нового типа, в которых начались исследования по основным направлениям. Приближение науки к нуждам экономического развития страны явилось мощным стимулом для быстрого развития исследований, в том числе и в области химии.

Важнейшей задачей, поставленной Коммунистической партией после Октябрьской социалистической революции, было создание материальной базы социализма. В годы первых пятилеток в сжатые сроки введены в строй крупные химические заводы по производству важнейших химикатов. В СССР впервые в мире возникла промышленность синтетического каучука, построены крупные заводы основной химической промышленности — синтеза аммиака, получения азотной и серной кислот, солей и удобрений. Возникли и получили быстрое развитие химико-фармацевтическая, нефтехимическая промышленность, производство искусственного и синтетического волокна и пластических масс. Коммунистической партией была выдвинута задача химизации народного хозяйства, обеспечения потребностей всех его отраслей важнейшими ценными химическими материалами. Особенно стремительно шло развитие химических производств в послевоенные годы. В Программе Коммунистической партии СССР говорится: «Одна из крупнейших задач — всемерное развитие химической

промышленности, полное использование во всех отраслях народного хозяйства достижений современной химии, в огромной степени расширяющей возможности роста народного богатства, выпуска новых, более совершенных и дешевых средств производства и предметов народного потребления. Металл, дерево и другие материалы будут все более заменяться экономичными, практичными и легкими синтетическими материалами. Резко возрастет производство минеральных удобрений и химических средств защиты растений»[1].

В теснейшей связи с ростом индустрии происходило быстрое и плодотворное развитие исследований по важнейшим направлениям химических наук. В многочисленных научных учреждениях в настоящее время работают тысячи квалифицированных исследователей-химиков. Воодушевленные великой целью строительства коммунизма, используя преимущества социалистической организации науки и всего народного хозяйства, советские химики успешно решают актуальные проблемы науки, ведут научные исследования, укрепляя тем самым экономическое могущество Советского Союза.

[1] Программа Коммунистической партии Советского Союза. М., 1969, с. 70.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Николай Александрович ФИГУРОВСКИЙ

ИСТОРИЯ ХИМИИ

Редактор *О. П. Федоров*
Художник *Г. В. Филатов*
Художественный редактор *Л. Г. Бакушева*
Технический редактор *М. М. Широкова*
Корректор *О. С. Захарова*

ИБ № 3389

Сдано в набор 11. 09. 78. Подписано к печати 20. 07. 79. 60×90[1]/16. Бумага типогр. № 2. Литер. гарн. Высокая печать. Условн. печ. л. 19,50. Уч.-изд. л. 21,91. Тираж 40 000 экз. Заказ № 4541. Цена 1 руб. 10 коп.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Просвещение» Государственного комитета РСФСР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41

Типография им. X. Хейдеманна, ЭССР, г. Тарту, ул. Юликоолн, 17/19. I.